



République Algérienne Démocratique & Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ziane Achour – Djelfa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

MSIL *Materials Science and Informatics Laboratory*

N° d'Ordre :

ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET OPTIQUES DU $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ DOPE AUX IONS DE TERRES RARES Pr^{3+} ET Ce^{3+}

Mémoire présenté par

Belkacem FEKIEUR

Pour l'obtention du grade de

Magister

En : Physique des Matériaux

Soutenu le : 04/02/2015 devant la commission d'examen :

Larbi BOUKEZZI	Président	Université de Djelfa
Lakhdar GACEM	Encadreur	Université de Djelfa
Abdellah ATTAF	Examineur	Université de Biskra
Ahmed GUEDDIM	Examineur	Université de Djelfa

DEDICACES

Dédicaces

*Au nom de dieu le clément et le Miséricordieux et en termes
d'amour et de fidélité, je dédie ce présent mémoire*

que j'espère utile:

A la mémoire de ma grande mère

A mon père que Dieu le protège

A ceux qui m'ont entouré et soutenu :

Ma femme

Mes enfants : Imane, Anis et Yasmine

Mes Frères et mes Sœurs

Ainsi qu'aux deux familles :

BELKHELFIA et BEZOUJ

Et à tous mes proches et mes amis

REMERCIEMENTS

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire MSIL (Materials Science and Informatics Laboratory) équipe matériaux céramiques de l'université ZIANE Achour de Djelfa sous la direction de Monsieur GACEM Lakhdar.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur GACEM Lakhdar de l'université ZIANE Achour de Djelfa, Pour m'avoir fait confiance en acceptant de diriger ce mémoire. Qu'il soit remercié aussi pour m'avoir fait partager ses connaissances scientifiques et pour répondre patiemment à toutes mes questions. C'est avec une extrême gentillesse, qu'il a toujours fait preuve d'une grande disponibilité.

Je remercie Monsieur BOUKEZZI Larbi de l'université de Djelfa pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur GUEDDIM Ahmed de l'université Ziane Achour de Djelfa d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur ATTAF Abdallah professeur à l'université KHEIDER Mohamed de Biskra d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur BENTERIA Bachir, Monsieur GUIBADJ Abdenacer et Monsieur TAOUTI mohamed Benabdallah professeurs à l'université TELIDJI Amar de Laghouat, Monsieur GUERBOUS Lakhdar du CRNA/Alger, et Monsieur BELKHELFA Mourad de l'USTHB pour l'aide et le soutien.

Je remercie également tous les enseignants qui ont participé à notre formation durant notre période d'études : Monsieur NAAS Abdelkarim et Mme BOURAIOU Assia.

Je remercie tout autant ma famille, mes parents et ma femme pour leur soutien sans faille.

Enfin un grand merci à tous mes camarades de Magistère avec qui les échanges ont été enrichissants tout au long de période d'étude.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Généralités et techniques expérimentales

I.1. Introduction.....	5
I.2. Généralités sur le phosphore.....	5
I.2.1. Le phosphore.....	5
I.2.2. Rappel historique.....	5
I.3. Classification des phosphates.....	6
I.3.1. Définition.....	6
I.3.2. Classification des phosphates.....	6
I.3.2.a. Monophosphates.....	6
I.3.2.b. Phosphates condensés.....	6
I.3.2.b.1. Polyphosphates.....	6
I.3.2.b.2. Cyclophosphates.....	8
I.3.2.b.3. Ultraphosphates.....	10
I.3.2.c. Autres types de phosphates.....	12
I.3.2.c.1. Phosphates substitués.....	12
I.3.2.c.2. Adducts.....	12
I.4. Techniques expérimentales.....	12
I.4.1. Diffraction des Rayons X.....	12
I.4.1.a. Principe de fonctionnement.....	12
I.4.1.b. Loi de Bragg.....	13
I.4.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	14
I.4.3. Spectroscopie Infrarouge	16
I.4.4. Spectroscopie Raman	17
I.4.5. Spectroscopie luminescence	19
I.5. Conclusion.....	19
Références bibliographiques du chapitre I.....	20

Chapitre II : Etude structurale du diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et dope par Ce^{3+} et Pr^{3+}

II.1. Introduction	22
II.2. Les diphosphates	22
II.3. Le diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur.....	24
II.3.1. Synthèse du diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur	24
II.3.2. Caractérisation par diffraction des Rayons X	24
II.3.3. Structure du diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	26
II.3.3.1. Entité $[\text{P}_2\text{O}_7]$	26
II.3.3.2. Structure $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ petite maille (PM)	26
II.3.3.2.a. Environnement de zinc.....	26
II.3.3.2.b. Environnement de sodium.....	27
II.3.3.3. Structure $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ grande maille (GM).....	29
II.3.3.3.a. Description de la structure grande maille (GM).....	29
II.3.3.3.b. Comparaison entre les deux mailles du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	30
II.4. Le diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé aux ions des terres rares Ce^{3+} et Pr^{3+} ...	31
II.4.1. Préparation des produits de départ	31
II.4.1.1. Broyage	31
II.4.1.2. Traitement thermique	32
II.4.1.3. Mise en forme et frittage	32
II.4.2. Procédure de préparation.....	32
II.5. Conclusion	40
Références bibliographiques du chapitre II	41

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	43
III.2. Diffraction des rayons X	43
III.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	46
III.4. Spectroscopie Infrarouge (IR)	47

III.5. Spectroscopie de vibration Raman	50
III.6. Propriétés optiques	52
III.6.1. Les ions actifs Ce^{3+} et Pr^{3+}	52
III.6.2. Spectres de luminescence	53
III.6.3. Spectres d'excitation et d'émission	53
III.6.4. l'Influence des concentrations	60
III.7. Conclusion.....	62
Références bibliographiques du chapitre III	63
Conclusion générale	64

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Groupe triphosphate dans $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$	7
Figure I-2 : Groupe tetrphosphate de $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$	7
Figure I-3 : Chaîne infinie $(\text{PO}_3)_n$ observée dans $\text{Ca}_2(\text{PO}_3)_4$	7
Figure I-4 : Cyclotétraphosphates P_3O_9 observée dans $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	8
Figure I-5 : Le cycle P_6O_{18} dans $\text{Ag}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$	9
Figure I-6 : Le cycle $\text{P}_{12}\text{O}_{36}$ dans $\text{Cs}_3\text{V}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$	9
Figure I-7 : Un anion ultraphosphate $[\text{P}_8\text{O}_{23}]^{6-}$ dans $\text{FeNa}_3\text{P}_8\text{O}_{23}$	10
Figure I-8 : Représentation du raban infini formé par l'anion $[\text{P}_7\text{O}_{20}]^{5-}$ tel qu'il a été observé dans $\text{YCaP}_7\text{O}_{20}$	11
Figure I-9 : Schéma de diffraction de Bragg	14
Figure I-10 : Appareillage DSC-ATD Netzsch 404 Eos.....	15
Figure I-11 : Courbe générale d'un DSC	15
Figure I-12 : Spectres électromagnétique	16
Figure I-13 : Spectromètre Jasco FT/IR-4200 (ATR)	17
Figure I-14 : Schéma d'un processus de diffusion.....	18
Figure I-15 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.....	18
Figure II-1 : Représentation schématique du plan réciproque $(hkl)^*$	24
Figure II-2 : Diagramme de diffraction X sur poudre du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	25
Figure II-3 : Représentation du groupement $[\text{P}_2\text{O}_7]$	26
Figure II-4 : Représentation d'un tétraèdre de zinc entouré de quatre entités $[\text{P}_2\text{O}_7]$	27
Figure II-5 : Projection d'un feuillet $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]$ sur le plan (xOy)	28
Figure II-6 : Projection de la structure de $\text{PM-Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ sur le plan (xOz)	28
Figure II-7 : Association de deux polyèdres contenant les atomes de sodium Na1 ($d_{\text{Na1-Na1}} = 3.067 \text{ \AA}$).....	29
Figure II-8 : Association de deux polyèdres contenant les atomes de sodium Na2 ($d_{\text{Na2-Na2}} = 4.285 \text{ \AA}$).....	29
Figure II-9 : Projection de feuillets $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]$ dans (a) $\text{PM-Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et (b) $\text{GM-Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	30
Figure II-10 : Mélange des produits au départ par le mortier agate.....	31
Figure II-11 : Profil thermique de système NZPO dopé	33
Figure II-12 : Cycle thermique du frittage à l'air.....	34
Figure II-13 : Etapes de synthèse et mesures de NZPO pur & dopé.....	35
Figure II-14 : Photographies des poudres NZPO avant le traitement.....	36
Figure II-15 : Photographies des NZPO dopé après le traitement thermique	37

Figure II-16 : Photographies des pastilles de NZPO dopée	38
Figure II-17 : Photographies des réactifs utilisés.....	39
Figure III-1 : Spectres de DRX des poudres cristallisées	46
Figure III-2 : ATD d'un NZPO dopé	47
Figure III-3 : Spectres Infrarouge des cristaux NZPO	48
Figure III-4 : Spectres Raman des cristaux NZPO	51
Figure III-5 : Niveau d'énergie de l'ion Cérium trivalent	54
Figure III-6-a : Spectre d'excitation du cristal NZPO : 1% Ce ³⁺ , à température ambiante ($\lambda_{em.} = 330$ nm).....	54
Figure III-6-b : Spectre d'émission du cristal NZPO : 1% Ce ³⁺ , à température ambiante ($\lambda_{exc.} = 290$ nm).....	55
Figure III-7-a : Spectre d'excitation du cristal NZPO : 1% Ce ³⁺ , à température ambiante ($\lambda_{em.} = 320$ nm)	55
Figure III-7-b : Spectre d'émission du cristal NZPO : 1% Ce ³⁺ , à température ambiante ($\lambda_{exc.} = 280$ nm).....	56
Figure III-8 : Niveau d'énergie de l'ion praséodyme trivalent	57
Figure III-9-a : Spectre d'excitation du cristal NZPO : 0.5% Ce ³⁺ et 1%Pr ³⁺ à température ambiante ($\lambda_{em.} = 320$ nm)	58
Figure III-9-b : Spectre d'émission du cristal NZPO : 0.5 % Ce ³⁺ et 1%Pr ³⁺ à température ambiante ($\lambda_{exc.} = 280$ nm)	58
Figure III-10-a : Spectre d'excitation du cristal NZPO: 1% Ce ³⁺ et 0.5%Pr ³⁺ à température ambiante ($\lambda_{em.} = 320$ nm)	59
Figure III-10-b : Spectre d'émission du cristal NZPO: 1% Ce ³⁺ et 0.5% Pr ³⁺ à température ambiante ($\lambda_{exc.} = 280$ nm)	59
Figure III-11 : Spectres d'émission du cristal à température ambiante ($\lambda_{exc.} = 280$ nm) (a) NZPO : 0.5% Ce ³⁺ et 1% Pr ³⁺ , (b) NZPO : 1 % Ce ³⁺ et 0.5% Pr ³⁺	61

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Nomenclature des polyphosphates.....	8
Tableau I-2 : Nomenclature des cyclophosphates.....	10
Tableau I-3 : Nomenclature des ultraphosphates.....	11
Tableau II-1 : Quelques données sur les éléments chimiques formant la matrice $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$..	22
Tableau II-2 : Rayons ioniques et coordinences des ions Na^+ , Zn^{2+} , P^{3+} et P^{5+}	22
Tableau II-3 : Quelques données sur les éléments chimiques dopants	23
Tableau II-4 : Rayons ioniques et coordinences des ions Ce^{3+} et Pr^{3+}	23
Tableau II-5 : Caractérisations cristallographiques de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	25
Tableau III-1 : Températures caractéristiques et facteur de stabilité thermique	47
Tableau III-2 : Données IR et attribution des bandes observées	50
Tableau III-3 : Données Raman et attribution des bandes observées	52

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les phosphates de par leur diversité structurale constituent des matrices hôtes de choix pour les ions luminescents (éléments de transition, terres rares). Ils conduisent à de nombreuses applications optiques: amplificateur, laser, upconversion, stockage des données, luminophores, scintillateurs pour la détection des particules gamma et des Rayons X. De nouveaux matériaux comportant des propriétés optiques appropriées peuvent être sélectionnés.

Les phosphates cristallisés constituent une large et diverse famille structurale allant des orthophosphates aux polyphosphates [1]. En plus de leurs caractéristiques cristallographiques, certains possèdent des propriétés physiques remarquables qui ont conduit à de nombreuses applications citons:

- les catalyseurs d'oxydation comme les phosphates de vanadium, le $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [2],
- les composés de type $\text{ARu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{A}=\text{Li}$, Na et Ag reconnues pour leur conductivité ionique [3],
- le composé NaYbP_2O_7 comme matériau laser [4],
- les phases de type NASICON, $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ et apparentées, reconnues pour leur conductivité ionique exceptionnelle [5],
- les composés de type KTP (KTiOPO_4) et KDP ($\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$) pour leurs propriétés d'optique non linéaire [6], le KDP est utilisé comme doubleurs de fréquence dans l'expérience Mégajoule [7],
- $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ matériau de choix dans les batteries au lithium [8],
- l'ultraphosphate de néodyme $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ comme matériau laser [9],
- de nombreux phosphates constituant des structures hôtes pour des ions actifs en luminescence pour des dispositifs dans l'éclairage, la visualisation [10],
- le retraitement et stockage des déchets environnementaux [11],
- les biomatériaux basés sur le comrnéral apatite [12],
- les céramiques à dilatation faible, nulle ou négative [13],
- les phosphates piézoélectriques comme AlPO_4 et GaPO_4 [14].

Les diphosphates de formulation générale $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ comportent plusieurs types structuraux selon la nature du cation M mis en jeu [15]. Ainsi dans le cas de Zn des phases de symétrie quadratique ont été annoncées dans lesquelles Zn occupe des sites tétraédriques.

Plusieurs diphosphates sont des diphosphates de terres rares, qui représentent le groupe des lanthanides (note par Ln), constitué de quinze éléments (de lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$)). La configuration électronique des lanthanides pourra s'écrire, en désignant par (Xe) celle du xénon : $(\text{Xe}) 6s^2 5d^1 4f^n$ ou n varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium.

Tous les lanthanides possèdent trois électrons sur les deux orbitales 6s et 5d. Ces trois électrons seront donc très sollicités par les influences extérieures, et participeront toujours aux liaisons chimiques formées avec les atomes voisins. Ainsi s'explique le fait que la valence 3 soit l'état normal des lanthanides dans leurs combinaisons (excepté quelques cas particuliers).

Dans ce contexte, notre travail portera essentiellement sur l'étude de l'effet du dopage par les ions de terres rares le cérium Ce^{3+} et le praséodyme Pr^{3+} sur la matrice $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et de déterminer les sites occupés par ces ions, en utilisant les techniques suivantes : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la spectroscopie Infrarouge (IR), la spectroscopie Raman et la spectroscopie luminescence.

Le plan de ce mémoire a été établi comme suit :

- **Chapitre I** : Généralités sur les phosphates et techniques expérimentales.
- **Chapitre II** : Etudes structurales du diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et dopé par Ce^{3+} et Pr^{3+} .
- **Chapitre III** : Résultats et discussions.

Nous terminons ce manuscrit par une synthèse globale des résultats obtenus, donnée sous forme de conclusion générale.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] A. Durif, *Crystal Chemistry of Condensed phosphates*, Ed. Plenum Press. London, (1995).
- [2] F. Cora, C. R. A. Catlow and A. D'Ercole, *J. Mol. Catal. A* 166 (2001) 87-99.
- [3] H. Fukuoka, H. Matsunaga, S. Yamanaka, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 991-1001.
- [4] R. Ternane, M. Ferid, Y. Guyot, M. Trabelsi-Ayadi, G. Boulon, *J. Alloys Compd.* 2008; 464 (1-2): 327-331.
- [5] L. O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 1822-1832.
- [6] F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein and T. E. Gier, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4980-4985.
- [7] C. Maunier, P. Bouchut, S. Bouillet, H. Cabane, R. Courchinoux, P. Defossez, J.-C. Poncetta and N. Ferriou-Daurios, *Optical Materials* 30 (2007) 88-90.
- [8] S. Nishimura, N. Nakamura, R. Natsui, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (39) (2010) 13596-13597.
- [9] H. G. Danielmeyer and H. P. Weber, *I. E. E. J. Quant. Elect.* 8 (1972) 805.
- [10] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [11] J. M. Montel, M. Veschambre and C. Nicollet, *C. R. Acad. Sci. Serie II* 318 (1994) 1489-1495.
- [12] K. Degroot, *Ceram. Int.* 19 (1993) 363-366.
- [13] J. P. Attfield and A. W. Sleight, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2013-2019.
- [14] O. Cambon, J. Haines; G. Fraysse, J. Detaint, B. Capelle and A. Van-der-Lee, *J. Applied-Physics* 97 (7) (2005) 74110-17.
- [15] A. Elmaadi, A. Boukhari and E.M. Holt, *J. Chem. Cryst.* 25 (9) (1995) 531-536.

CHAPITRE I

GENERALITE & TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

I.1. Introduction.....	5
I.2. Généralités sur le phosphore.....	5
I.2.1. Le phosphore.....	5
I.2.2. Rappel historique.....	5
I.3. Classification des phosphates.....	6
I.3.1. Définition.....	6
I.3.2. Classification des phosphates.....	6
I.3.2.a. Monophosphates.....	6
I.3.2.b. Phosphates condensés.....	6
I.3.2.b.1. Polyphosphates.....	6
I.3.2.b.2. Cyclophosphates.....	8
I.3.2.b.3. Ultraphosphates.....	10
I.3.2.c. Autres types de phosphates.....	12
I.3.2.c.1. Phosphates substitués.....	12
I.3.2.c.2. Adducts.....	12
I.4. Techniques expérimentales.....	12
I.4.1. Diffraction des Rayons X.....	12
I.4.1.a. Principe de fonctionnement.....	12
I.4.1.b. Loi de Bragg.....	13
I.4.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	14
I.4.3. Spectroscopie Infrarouge	16
I.4.4. Spectroscopie Raman	17
I.4.5. Spectroscopie luminescence	19
I.5. Conclusion.....	19
Références bibliographiques du chapitre I.....	20

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous nous proposons de donner des rappels bibliographiques concernant les phosphates. Et puis en s'intéressant sur les techniques expérimentales mises en œuvre lors de cette étude.

I.2. Généralités sur le phosphore

I.2.1. Le phosphore

Le phosphore de symbole P et de numéro atomique $Z = 15$ est un élément chimique non métal de la famille des pnictogènes, il existe sous la forme d'un isotope stable ^{31}P . La structure électronique du phosphore est $[\text{Ne}] 3\text{S}^2 3\text{P}^3$ avec trois électrons non appariés lui permet d'être formellement trivalent ou pentavalent en utilisant seulement 3 électrons ou tous les électrons de sa couche de valence.

En ordre d'importance, le phosphore est le 6^{ème} composant de notre corps, essentiellement sous forme de phosphates. Eléments clés de l'ADN, des structures des cellules, des transmissions énergétique des cellules mais aussi composants des os et des dents sous formes de phosphates de calcium [1].

Le phosphore est un élément minéral nutritif essentiel pour les végétaux, il renforce la résistance des plantes et contribue au développement des racines. Il est également à la base de certains produits pharmaceutiques et peut être utilisé dans l'amélioration des produits alimentaires.

I.2.2. Rappel historique

La découverte de cet élément est attribuée à Hennig Brand en 1669 en Allemagne à partir de l'urine. Il obtient un matériau blanc qui luisait dans l'obscurité, et brûlait en produisant une lumière éclatante. Il est naturellement présent dans les roches qui existent partout dans le monde et le phosphore représente quantitativement le onzième élément parmi les constituants de la croûte terrestre [2].

Le phosphore se présente sous trois formes de couleurs différentes: le phosphore blanc ou jaune, très toxique, le phosphore rouge et le phosphore noir ou violet ; les dernières formes ne sont pas toxiques [3].

I.3. Classification des phosphates

I.3.1. Définition

Les phosphates sont des sels anioniques avec des entités construites à base de tétraèdre PO_4 , ou à la suite d'une condensation de plusieurs groupes PO_4 partageant une, deux ou trois oxygène

I.3.2. Classification des phosphates

Les phosphates se divisent en deux catégories principales :

- 1) Monophosphates.
- 2) Phosphates condensés :
 - a) Polyphosphates
 - b) Cyclophosphates
 - c) Ultraphosphates

I.3.2.a. Monophosphates

Connus sous le nom d'orthophosphates, Les monophosphates sont les seuls phosphates naturels et ils présentent une grande stabilité. Leur structure est constituée de tétraèdres PO_4 isolés les uns des autres.

I.3.2.b. Phosphates condensés

Dans ces phosphates les anions renferment les liaisons P-O-P. Le processus de condensation qui conduisent à ce type d'anions sont très variés et donnent plusieurs classes principales d'anions condensés :

I.3.2.b.1. Polyphosphates

* Polyphosphates à courtes chaînes (oligophosphates)

Ces phosphates sont caractérisés par des chaînes finies de tétraèdres PO_4 . La formule générale de ces anions est donnée par:



Où n : est le nombre d'atomes de phosphore dans l'entité anionique.

Les figures I-1 et I-2 montrent deux exemples de ces anions.

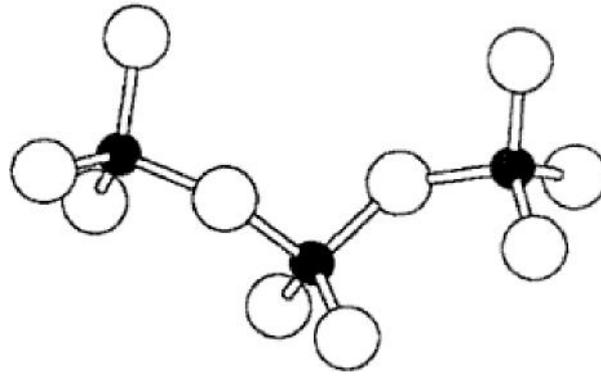


Figure I-1 : Groupe triphosphate dans $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [4].

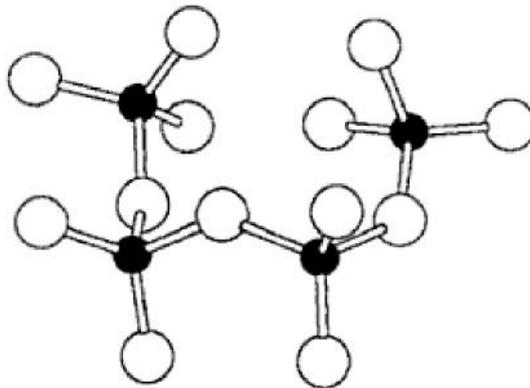


Figure I-2 : Groupe tétraphosphate de $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ [5].

* Polyphosphates à chaînes infinies

Ces phosphates renferment des anions phosphoriques de forme générale $[\text{PO}_3]_n^{n-}$ (figure I-3).

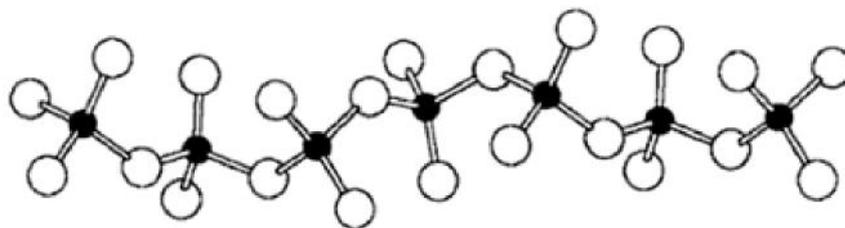


Figure I-3 : Chaîne infinie $(\text{PO}_3)_n$ observée dans $\text{Ca}_2(\text{PO}_3)_4$ [6].

Anions :		
n	$[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$	Nomenclature
2	$[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$	Diphosphates
3	$[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$	Triphosphates
4	$[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$	Tetraphosphates
5	$[\text{P}_5\text{O}_{16}]^{7-}$	Pentaphosphates
∞	$[\text{PO}_3]^\infty$	Long-Chaines: polyphosphates

Tableau I-1 : Nomenclature des polyphosphates

(n = nombre d'atomes de phosphore dans l'entité anionique).

I.3.2.b.2. Cyclophosphates

Dans ces phosphates, les chaînes de tétraèdres se referment sur elles même pour former des cycles. La formule générale de l'anion est:



Ces cycles sont maintenant bien caractérisés pour n = 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10 et 12. Les figures I-4, I-5 et I-6 représentent quelques exemples des cyclophosphates.

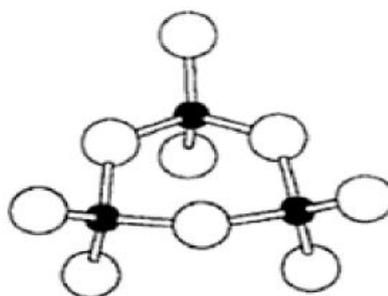


Figure I-4 : Cyclotétraphosphates P_3O_9 observée dans $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ [7].

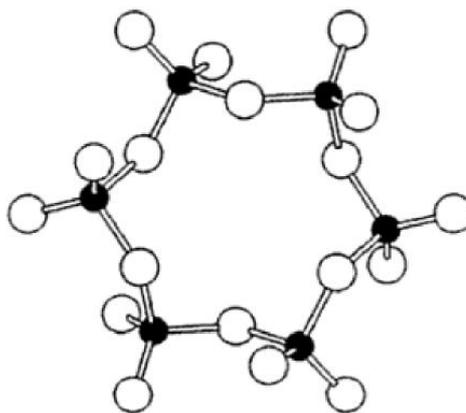


Figure I-5 : Le cycle P₆O₁₈ dans Ag₆P₆O₁₈·H₂O [8].

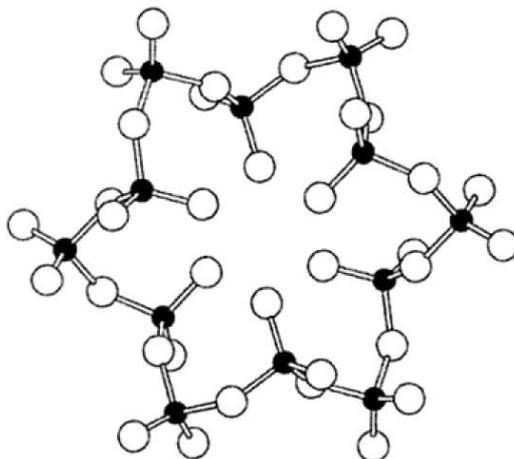


Figure I-6 : Le cycle P₁₂O₃₆ dans Cs₃V₃P₁₂O₃₆ [9].

Anions :		
n	$[P_nO_{3n}]^{n-}$	Nomenclature
3	$[P_3O_9]^{3-}$	Cyclotriphosphates
4	$[P_4O_{12}]^{4-}$	Cyclotétraphosphates
5	$[P_5O_{15}]^{5-}$	Cyclopentaphosphates
6	$[P_6O_{18}]^{6-}$	Cyclohexaphosphates
8	$[P_8O_{24}]^{8-}$	Cyclooctophosphates
9	$[P_9O_{27}]^{9-}$	Cyclononaphosphates
10	$[P_{10}O_{30}]^{10-}$	Cyclodécaphosphates
12	$[P_{12}O_{36}]^{12-}$	Cyclododécaphosphates

Tableau I-2 : Nomenclature des cyclophosphates

(n = nombre d'atomes de phosphore dans l'entité anionique).

I.3.2.b.3. Ultraphosphates

Ce sont les phosphates les plus riches en phosphore dont les anions peuvent être décrits par la formule générale :



Ces anions sont caractérisés pour $n = 1, 2, 3, 4, 5$ et 6 . Les figures I-7 et I-8 représentent quelques exemples des ultraphosphates.

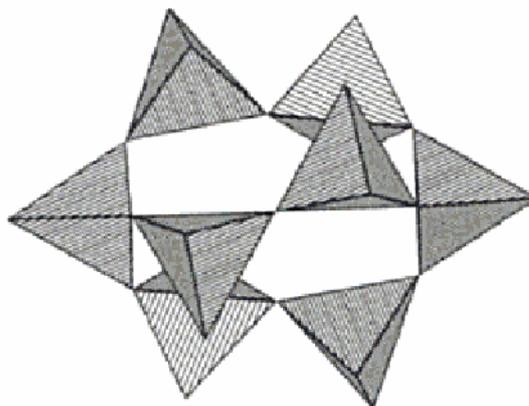


Figure I-7 : Un anion ultraphosphate $[P_8O_{23}]^{6-}$ dans $FeNa_3P_8O_{23}$ [10].

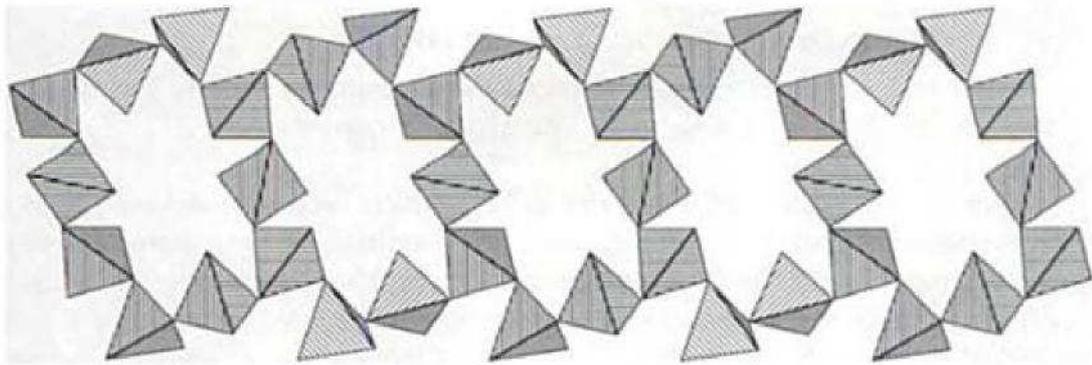


Figure I-8 : Représentation du raban infini formé par l'anion $[P_7O_{20}]^{5-}$ tel qu'il a été observé dans $YCaP_7O_{20}$ [11].

Anions :		
n	$[P_{n+2}O_{3n+5}]^{n-}$	Nomenclature
1	$[P_3O_8]^-$	Mono-ultraphosphates
2	$[P_4O_{11}]^{2-}$	Di-ultraphosphates
3	$[P_5O_{14}]^3$	Tri-ultraphosphates
4	$[P_6O_{17}]^4$	Tetra-ultraphosphates
5	$[P_7O_{20}]^{5-}$	Penta-ultraphosphates
6	$[P_8O_{23}]^6$	Hexa-ultraphosphates

Tableau I-3 : Nomenclature des ultraphosphates

(n = nombre d'atomes de phosphore dans l'entité anionique).

Les phosphates condensés ont de nombreuses applications dans différents domaines en tant que luminophores, matériaux lasers et scintillateurs sont à l'origine de l'intensification des études de leurs propriétés physico-chimiques, tout particulièrement lors des trois dernières décennies.

Dans ce travail, on s'intéresse aux diphosphates qui comportant des anions de type $P_2O_7^{4-}$. Ou ce type de matériaux l'entité structurale élémentaire est le tétraèdre PO_4^{3-} .

I.3.2.c. Autres types de phosphates

I.3.2.c.1. Phosphates substitués

Ce sont des composés dans lesquels un ou plusieurs atomes d'oxygène du groupement PO_4 sont substitués par d'autres atomes, tel que H, F ou S [12].

a) Phosphites

Dans ces phosphates, un atome d'oxygène du tétraèdre PO_4 est substitué par un atome d'hydrogène, conduisant à l'anion $[\text{PO}_3\text{H}]^{2-}$.

b) Thiophosphates

Les thiophosphates correspondent à PO_3S , PO_2S_2 et POS_3PS_4 , où un atome d'oxygène ou plus du tétraèdre PO_4 est substitué par un atome de soufre.

c) Fluorophosphates

Ce sont des composés qui contiennent les anions : PO_3F ou PO_2F_2 . Ce type de substitution a été observé principalement dans des tétraèdres isolés.

I.3.2.c.1. Adducts

Un adduct, connus aussi sous le nom adduits est un composé où est incluse dans son arrangement atomique un anion phosphorique et un autre anion ou un groupe d'anions supplémentaires comme O^{2-} , OH^- , F^- , Br^- , I^- , $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$, Mg_2FPO_4 ou $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{MgF}_2$. Nous pouvons citer quelques exemples des adduits :

- $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [13].
- $\text{MnNa}_3(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$
- $\text{Hg}_4(\text{NO}_3)(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Hg}_3\text{PO}_4 \cdot \text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14].
- $\text{Ln}_7\text{O}_6(\text{BO})(\text{PO}_4)_2$ avec Ln : éléments de terres rares.

I.4. Techniques expérimentales

I.4.1 Diffraction des Rayons X

I.4.1.a. Principe de fonctionnement

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides qui est basée sur la loi de Bragg. Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode $\theta / 2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support. L'appareil de mesure s'appelle un

diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

Cette technique de caractérisation permet contrôler l'état de cristallisation et vérifier la pureté des composés préparés, mais également de mettre en évidence les relations d'isotopies structurales [15].

I.4.1.b. Loi de Bragg

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes, ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion de Rayleigh.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible, ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915) [15] (figure I-9).

$$2 d_{hkl} \sin (\theta_{hkl}) = n \lambda$$

d_{hkl} : est la distance inter réticulaire des plans (hkl),

θ_{hkl} : l'angle que fait cette famille de plans avec la direction du faisceau incident,

n : l'ordre de diffraction pour une famille de plans parallèles.

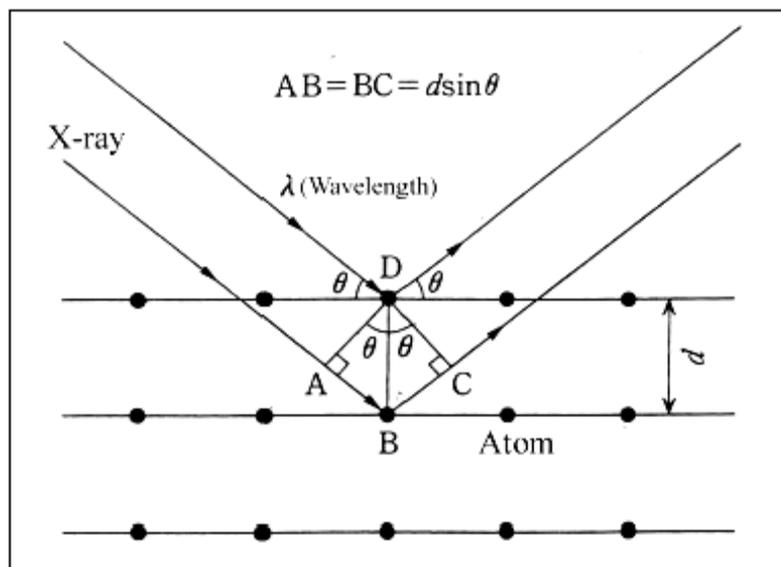


Figure I-9 : Schéma de diffraction de Bragg.

L'appareil employé est un diffractomètre Philips PW 1710 muni d'une anticathode de cuivre et fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda_{Cu(K\alpha_1)} = 1,56054\text{\AA}$), en configuration (θ - 2θ) dite de Bragg-Brentano. L'angle 2θ variant entre 5 et 80° . La surface de l'échantillon déposé sur porte échantillon en aluminium est éclairée par un faisceau monochromatique (λ) de rayons X. Le faisceau incident est diffracté sur les seuls plans atomiques d'indices (hkl) vérifiant la relation de Bragg.

Le détecteur mobile reste aligné avec une direction qui fait un angle de $2\theta_{hkl}$ avec le faisceau incident. Il mesure les intensités correspondant aux pics de diffraction caractéristiques de la (ou des) phase(s) déposée(s). Les positions des pics sont ensuite identifiées en les comparant avec celles répertoriées dans le fichier de l'International Centre of Diffraction Data (ICDD).

I.4.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) est une technique d'analyse différentielle (ATD). Elle permet de déterminer le comportement thermique des matériaux. Cette technique est basée sur le principe de mesurer le flux thermique pour que la température de l'échantillon augmente d'une façon régulière. (vitesse de chauffe $=10^\circ\text{C}$); ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique C_p à une température donnée.

L'analyse thermique différentielle (ATD) a été réalisée à l'aide d'un appareillage DSC-ATD Netzsch 404 Eos (Figure I-10), permettant d'atteindre jusqu'à 1500°C .



Figure I-10 : Appareillage DSC-ATD Netzsch 404 Eos

La figure I-11 présente une courbe DSC d'un échantillon.

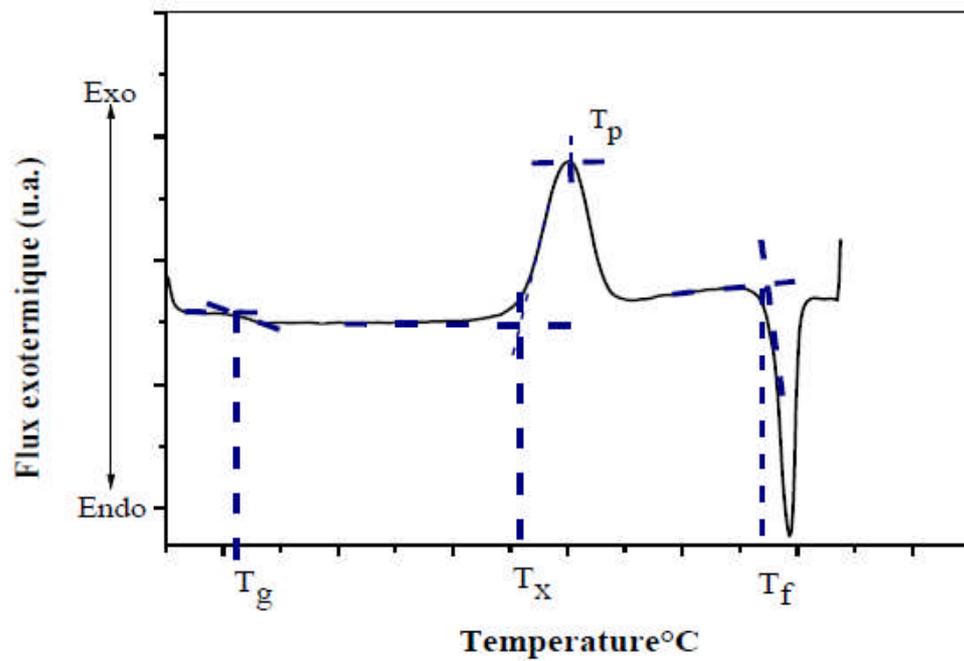


Figure I-11 : Courbe générale d'un DSC.

Où:

T_g : représente la température de transition vitreuse.

T_f : représente la température de fusion.

T_x : représente la température de cristallisation.

T_p : représente la température de cristallisation au sommet du pic exothermique.

I.4.3 Spectroscopie Infrarouge

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle requiert que les mouvements de vibrations et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. Les vibrations peuvent être classées en deux catégories : les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformations angulaire ou l'on distingue quatre types : le cisaillement, la rotation, le balancement et la torsion.

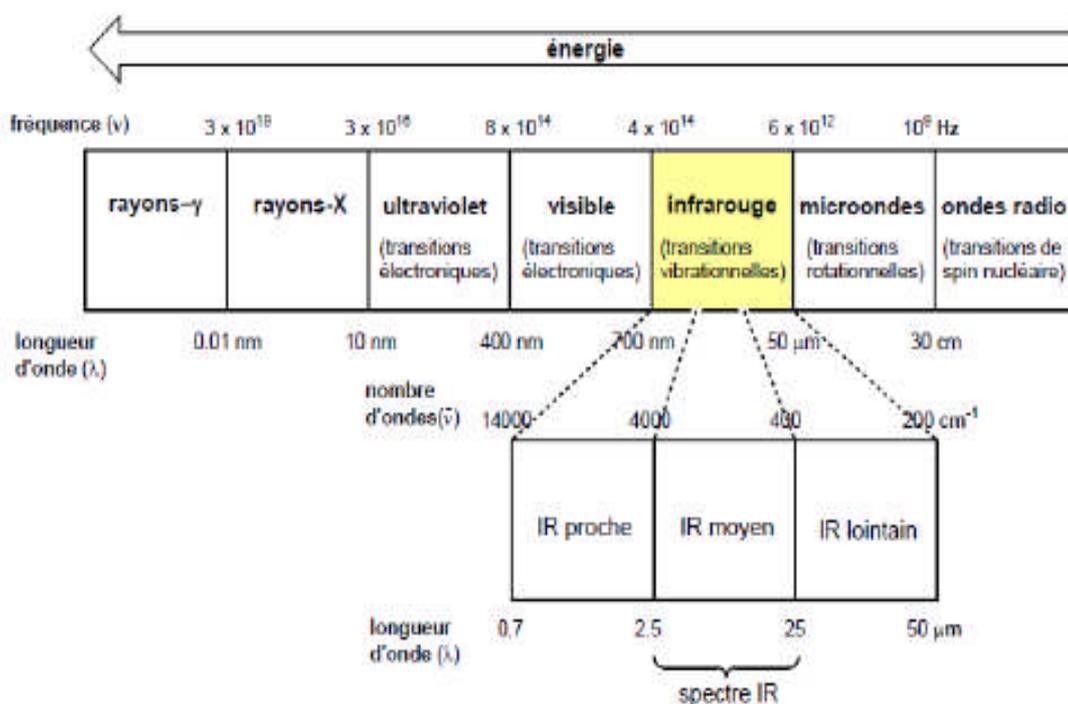


Figure I-12: Spectres électromagnétiques.

La spectrophotomètre infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen (400 – 4000) cm^{-1} est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des diphosphates.

Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Jasco FT/IR-4200 (ATR) à transformée de Fourier (Figure I-13).



Figure I-13 : Spectromètre Jasco FT/IR-4200 (ATR)

I.4.4 Spectroscopie Raman

a)- Généralités

En 1928, en Inde, Sir C.V. Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique. Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible - approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente (figure I-14). Ce processus a été ensuite appelé d'après le nom de son découvreur, et le changement de fréquence est appelé effet Raman. A la fin des années 1930, la spectroscopie Raman était devenue la principale méthode non-destructive d'analyse chimique.

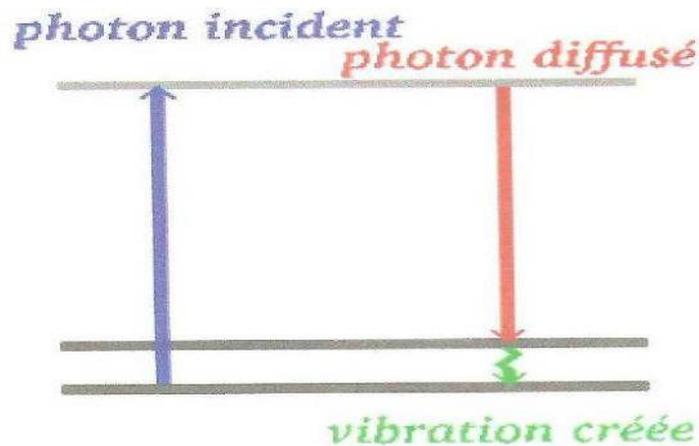


Figure I-14 : Schéma d'un processus de diffusion.

Ainsi, la possibilité d'analyser rapidement une large gamme d'échantillons et la capacité de collecter un grand nombre de spectre avec une haute résolution en une seule mesure ont rendu la technique Raman accessible à un nombre beaucoup plus grand de scientifiques [16].

b)- Principe de la spectrométrie Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat (figure I-15).

Dans le cadre de la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, très faibles, en comparaison de celles des photons incidents [17].

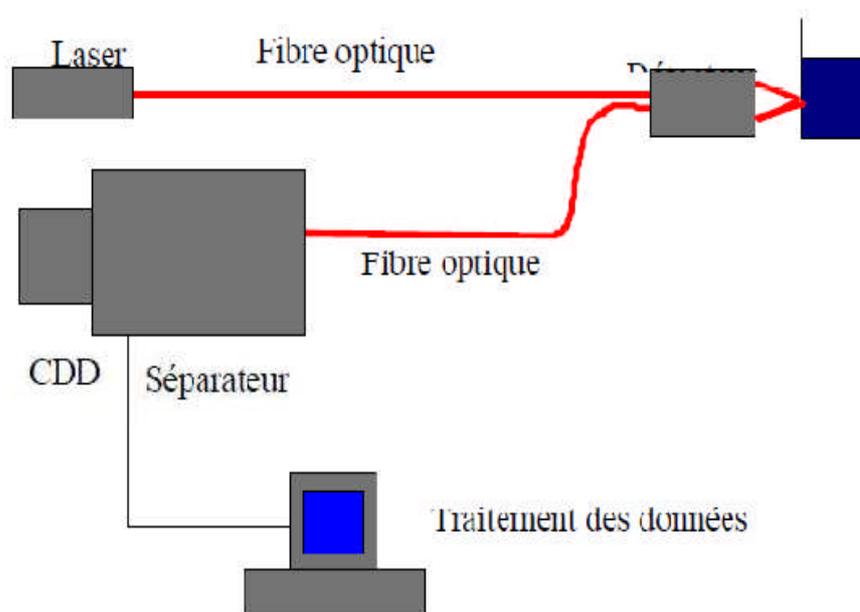


Figure I-15 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

I.4.5 Spectroscopie luminescence

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semiconducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple: on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

I.5. Conclusion

Une étude bibliographique sur les phosphates et leurs utilisations. Nous avons ensuite recensé les différentes techniques expérimentales mises en jeu pour la caractérisation physico-chimique de la phase étudiée.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] D. E. C. Corbridge, Phosphorus, an outline of its chemistry, biochemistry and technology, Elsevier Science publishers, Amsterdam. (1990).
- [2] J. R. Van Wazer. Phosphorus and its compounds, Interscience Publishers,(1961)93.
- [3] S. S. Zumdahl, J.M. Gagnon, M. Rouleau, Chimie générale, Ed. De Boeck Université. (1999) 444.
- [4] M.T . avrebuche – pouchot et J.C Guitel, Acta Crystallogr. B33 (1977)1613-1615.
- [5] K.H.Lii, Y, B .chen, C.C. Su, et S. L. Wang, J, Solid State chem. 82 (1989) 156-160.
- [6] M.T. Averbuche-pouchot, Z. anorg. Allg. Chem. 574 (1989) 225-234.
- [7] H.M. Ondik, Acta crystallogr. 18 (1965)226-232.
- [8] M.T. avrebuche – pouchot , Z Krystallogr. 189 (1989) 17-23.
- [9] A.V. Lavrov, V. P. Nikolaev, G. G. Sadikov, et M. Ya. Voitenko. Doki, Akad. N auk SSSR. 259 (1981) 103-106.
- [10] N.N. Chudinova, K. K. Palkina, N. B. Komarovskaya, S.I. Maksimova, et N. T. Chibiskova, Doki, Akad. Nauk SSSR. 306 (1989) 635-638.
- [11] A. Hamadi et T. Jouini, J. Solid State chem. 111 (1994) 443-446.
- [12] H. Bouchareb; mémoire de magistère, Université Constantine, (2010), 36-47.
- [13] N. Boudjada, M.T. Averbuch-Pouchot, et A. Durif, Acta Crystallogr.. B37(1981) 645- 647.
- [14] A.Durif, I. Tordjman, R. Masse, and J. C. Guitel, J. Solid State Chem.. 24(1978) 101- 105.
- [15] A.Bhaskanan, S. Arjunan, C. M. Raghavan, R. Mohan Kumar, R. Jayavel; Journal of Crystal Growth; 310 (2008) 4549-4553.
- [16] Spectroscopie RAMAN, Axe “ Génie des Procédés ”, centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [17] J. R. Ferraro & K. Nakamoto, “ Introductory Raman Spectroscopy ” Academic Press (1994).

CHAPITRE II

ETUDE STRUCTURALE DU DIPHOSPHATE $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ PUR ET DOPE PAR Ce^{3+} et Pr^{3+}

II.1. Introduction	22
II.2. Les diphosphates	22
II.3. Le diphosphate Na ₂ ZnP ₂ O ₇ pur.....	24
II.3.1. Synthèse du diphosphate Na ₂ ZnP ₂ O ₇ pur	24
II.3.2. Caractérisation par diffraction des Rayons X	24
II.3.3. Structure du diphosphate Na ₂ ZnP ₂ O ₇	26
II.3.3.1. Entité [P ₂ O ₇]	26
II.3.3.2. Structure Na ₂ ZnP ₂ O ₇ petite maille (PM)	26
II.3.3.2.a. Environnement de zinc.....	26
II.3.3.2.b. Environnement de sodium.....	27
II.3.3.3. Structure Na ₂ ZnP ₂ O ₇ grande maille (GM).....	29
II.3.3.3.a. Description de la structure grande maille (GM).....	29
II.3.3.3.b. Comparaison entre les deux mailles du Na ₂ ZnP ₂ O ₇	30
II.4. Le diphosphate Na ₂ ZnP ₂ O ₇ dopé aux ions des terres rares Ce ³⁺ et Pr ³⁺ ...	31
II.4.1. Préparation des produits de départ	31
II.4.1.1. Broyage	31
II.4.1.2. Traitement thermique	32
II.4.1.3. Mise en forme et frittage	32
II.4.2. Procédure de préparation.....	32
II.5. Conclusion	40
Références bibliographiques du chapitre II	41

II.1.Introduction

Ce chapitre présente l'étude structurale du diphosphate Na₂ZnP₂O₇. Nous évoquons par la suite la partie expérimentale de notre travail. Le procédé d'élaboration du diphosphate Na₂ZnP₂O₇ pur et dopés aux ions des terres rares Ce³⁺ et Pr³⁺ est abordé.

II.2. Les diphosphates

Les diphosphates de formulation générale Na₂M^{II}P₂O₇ comportent plusieurs types structuraux selon la nature du cation M mis en jeu [1-3]. Ainsi dans le cas de Zn des phases de symétrie quadratique ont été annoncées dans lesquelles Zn occupe des sites tétraédriques.

Le diphosphate du sodium et de zinc Na₂ZnP₂O₇ peut être rattaché à la grande famille des minéraux silicates de type méililite : A₂BSi₂O₇ [4], qui se caractérise par la présence de tétraèdres à la fois pour le Si et l'élément B.

Les tableaux II-1 et II-2 donnent quelques propriétés sur les éléments formant notre matrice Na₂ZnP₂O₇ (NZPO).

Formule	Sodium (Na)	Zinc (Zn)	Phosphore (P)	Oxygène (O)
Numéro atomique	11	30	15	8
Masse atomique (g. mol ⁻¹)	22,98	65,37	30,97	15,99
Masse volumique (g. cm ⁻³)	0,97 à 20°C	7,11 à 20°C	1,83 à 20°C	1,429 à 20°C
Température de fusion (°C)	97,5	420	44	-219
Isotopes	1	5	1	2
Configuration électronique	[Ne]3s ¹	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	[Ne]3s ² 3p ³	[He]2s ² 2p ⁴
Etat(s) d'oxydation	1	2	3,5	2

Tableau II-1 : Quelques données sur les éléments chimiques formant la matrice Na₂ZnP₂O₇.

Cation	Coordinance	Rayon ionique (Å)	Cation	Coordinance	Rayon ionique (Å)
Na ⁺	4	0,99	Zn ²⁺	4	0,60
	5	1,00		5	0,68
	6	1,02		6	0,74
	7	1,12		8	0,90
	8	1,18			
	9	1,24			
P ³⁺	12	1,39	P ⁵⁺	4	0,17
	6	0,44		5	0,29
				6	0,38

Tableau II-2 : Rayons ioniques et coordinences des ions Na⁺, Zn²⁺, P³⁺ et P⁵⁺ [5].

Plusieurs diphosphates sont des diphosphates de terres rares, qui représentent le groupe des lanthanides (note par Ln), constitué de quinze éléments (de lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$)). Ces éléments sont situés tous dans une même ligne du tableau périodique. La configuration électronique des lanthanides pourra s'écrire, en désignant par (Xe) celle du xénon : $(\text{Xe}) 6s^2 5d^1 4f^n$ ou n varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium.

Tous les lanthanides possèdent trois électrons sur les deux orbitales 6s et 5d. Ces trois électrons seront donc très sollicités par les influences extérieures, et participeront toujours aux liaisons chimiques formées avec les atomes voisins. Ainsi s'explique le fait que la valence 3 soit l'état normal des lanthanides dans leurs combinaisons (excepté quelques cas particuliers). L'yttrium sera exclusivement trivalent dans ses combinaisons, par intervention des trois électrons $5s^2 4d^1$ dans les liaisons chimiques. Les tableaux II-3 et II-4 donnent quelques propriétés sur les éléments chimiques Ce et Pr.

Formule	Cérium (Ce)	Praséodyme (Pr)
Numéro atomique	58	59
Masse atomique (g. mol^{-1})	140,12	140,91
Masse volumique (g. cm^{-3})	6,76 à 20°C	6,8 à 20°C
Température de fusion (°C)	799	931
Isotopes	4	1
Configuration électronique	$[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^1$	$[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^2$
Etat(s) d'oxydation	3,4	3

Tableau II-3 : Quelques données sur les éléments chimiques dopants.

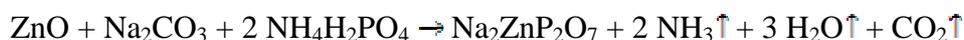
Cation	Coordinnence	Rayon ionique (Å)	Cation	Coordinnence	Rayon ionique (Å)
Ce^{3+}	6	1,01	Pr^{3+}	6	0,99
	7	1,07		8	1,126
	8	1,143		9	1,179
	9	1,196			
	10	1,25			
	12	1,34			

Tableau II-4 : Rayons ioniques et coordinnences des ions Ce^{3+} et Pr^{3+} [5].

II.3. Le diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur

II.3.1. Synthèse du diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur

Le composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ a été obtenu par traitement thermique du mélange réactionnel constitué de Na_2CO_3 , ZnO et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (en proportion stœchiométrique) et sont mélangés dans un mortier en Agate, pendant 25 à 30 minutes. Le but de cette opération pour avoir un mélange homogène de la composition. Ce mélange est ensuite placé dans une nacelle en alumine puis dans un four tubulaire afin de subir un traitement thermique qui va permettre la réaction à l'état solide. Un traitement thermique est fait sur palier jusqu'à 300°C , ce qui permet un dégagement progressif d'ammoniac et d'eau. Le produit est ensuite porté à 600°C pour décomposer le carbonate, puis à 750°C pour provoquer la réaction totale :



Une autre voie consiste à porter à 750°C un mélange des produits de départ H_2NaPO_4 et ZnO [6] selon l'équation suivante :



II.3.2 Caractérisation par diffraction des Rayons X

Le diphosphate cristallin $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur cristallise dans une structure quadratique et on distingue deux types de mailles [7-9]:

- La petite maille (PM),
- La grande maille (GM).

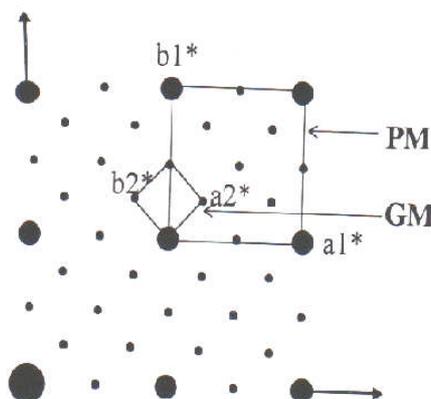


Figure II-1 : Représentation schématique du plan réciproque $(hkl)^*$

Les données cristallographiques des deux structures sont présentées dans le Tableau suivant :

Formule	$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (PM)	$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (GM)
Symétrie	Quadratique	Quadratique
Groupe d'espace	$P4_2/mnm$	$P4_2/n$
Paramètres		
a = b	7,685 Å	21,771 Å
c	10,265 Å	10,285 Å
Volume	606,2 Å ³	4874,8 Å ³
Densité	3,127 g/cm ³	3,110 g/cm ³

Tableau II-5 : Caractérisations cristallographiques de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

Le diffractogramme de poudre de ce composé est présenté sur la figure II-2.

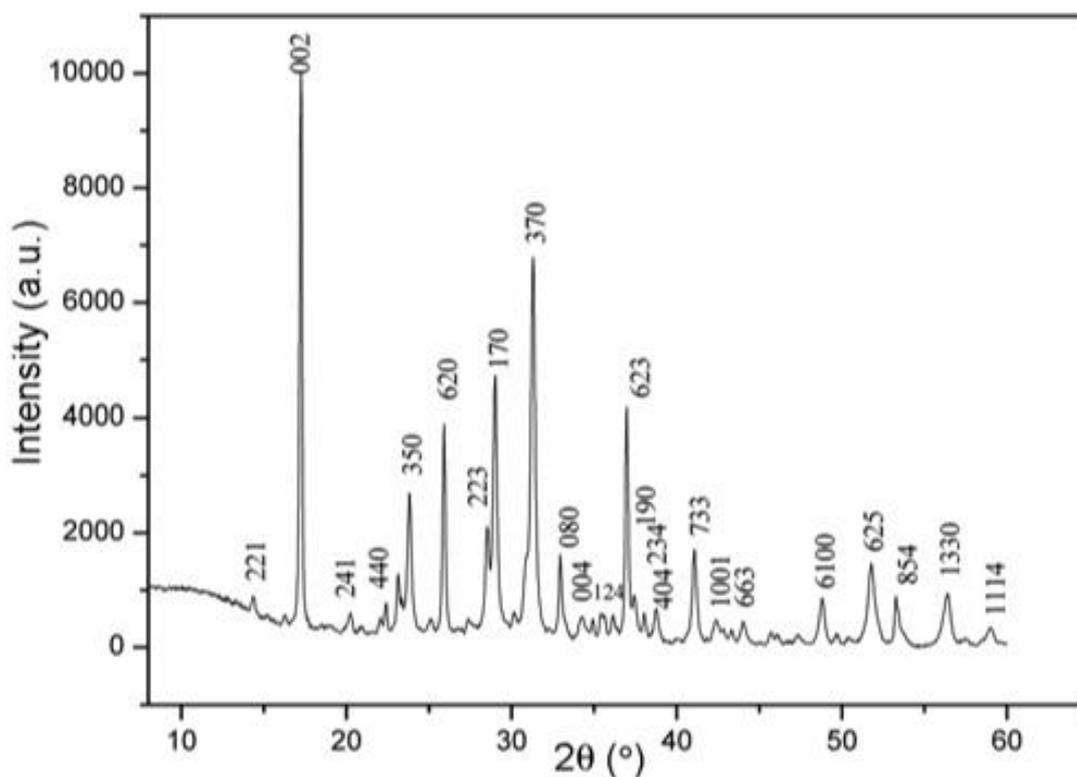


Figure II-2 : Diagramme de diffraction X sur poudre du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (GM) [10].

II.3.3. Structure du diphosphate Na₂ZnP₂O₇

II.3.3.1. Entité [P₂O₇]

Les diphosphates sont caractérisés par le groupe [P₂O₇] qui est l'unité anionique de base dans tous ces composés [11]. L'atome du phosphore P est environné de quatre atomes d'oxygène, pour former un tétraèdre [PO₄]. Chaque tétraèdre est relié à un autre de même par pont d'oxygène O1 pour former l'entité [P₂O₇] (figure II-3) avec la distance phosphore-oxygène pontant (P-O1) est supérieure à toutes les distances phosphore-oxygènes terminales (P-O2 et P-O3).

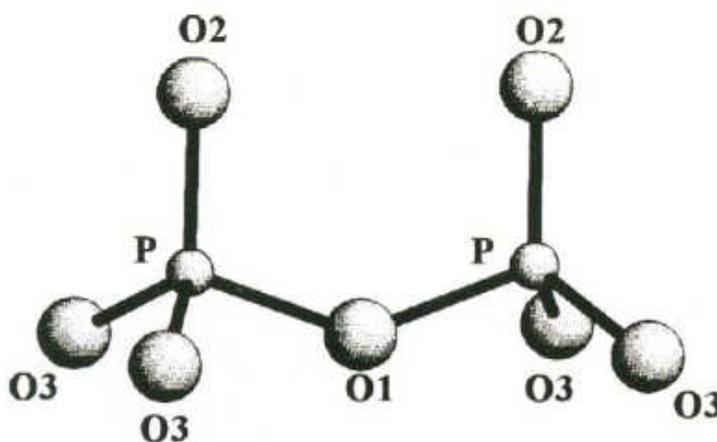


Figure II-3 : Représentation du groupement [P₂O₇].

II.3.3.2. Structure Na₂ZnP₂O₇ petite maille (PM)

II.3.3.2.a. Environnement du zinc

D'après l'étude structurale du composé Na₂ZnP₂O₇ l'atome de zinc est environné de quatre atomes d'oxygène, pour former un tétraèdre [ZnO₄]. La distance Zn-O est de 1,92 Å. Chaque tétraèdre est lié à quatre groupements [P₂O₇], partageant ainsi quatre sommets (oxygènes O₃) (figure II-4).

L'entité [ZnP₂O₇] ainsi formée se développe dans le plan (xOy) pour former un feuillet. Dans ce feuillet, les unités [ZnP₂O₇] sont liées à quatre autres unités identiques par mise en commun de sommets. Les feuillets adjacents sont générés par le plan de glissement c, formant ainsi la charpente de la structure de ce phosphate.

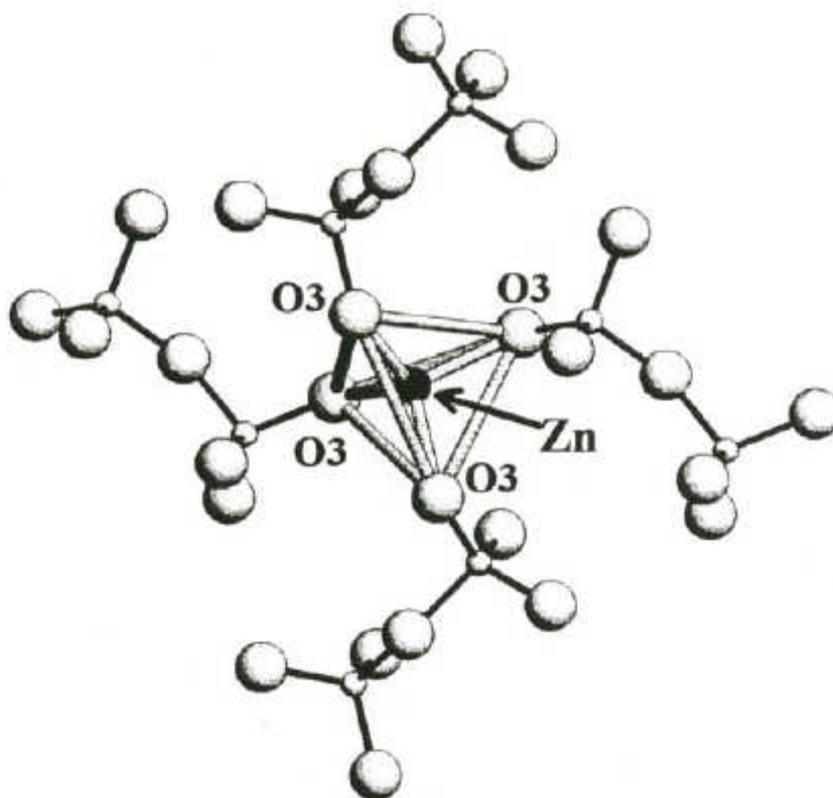


Figure II-4 : Représentation d'un tétraèdre de zinc entouré de quatre entités $[\text{P}_2\text{O}_7]$.

II.3.3.2.b. Environnement du sodium

Les atomes de sodium occupent l'espace inter-feuillets (figure II-5). Chaque atome est entouré de huit atomes d'oxygène, pour former un polyèdre. Les distances sodium-oxygène varient de 2.34 à 2.73 Å [9] et on distingue deux types de distances sodium-sodium (figure II-6):

- La première est courte, égale à 3,067 Å (Na1-Na1), elle sépare deux atomes de sodium situés dans des polyèdres partageant une face commune (figure II-7).

- La deuxième est égale à 4,285 Å (Na2-Na2), elle sépare deux atomes de sodium situés dans des polyèdres partageant une arête en commun (figure II-8).

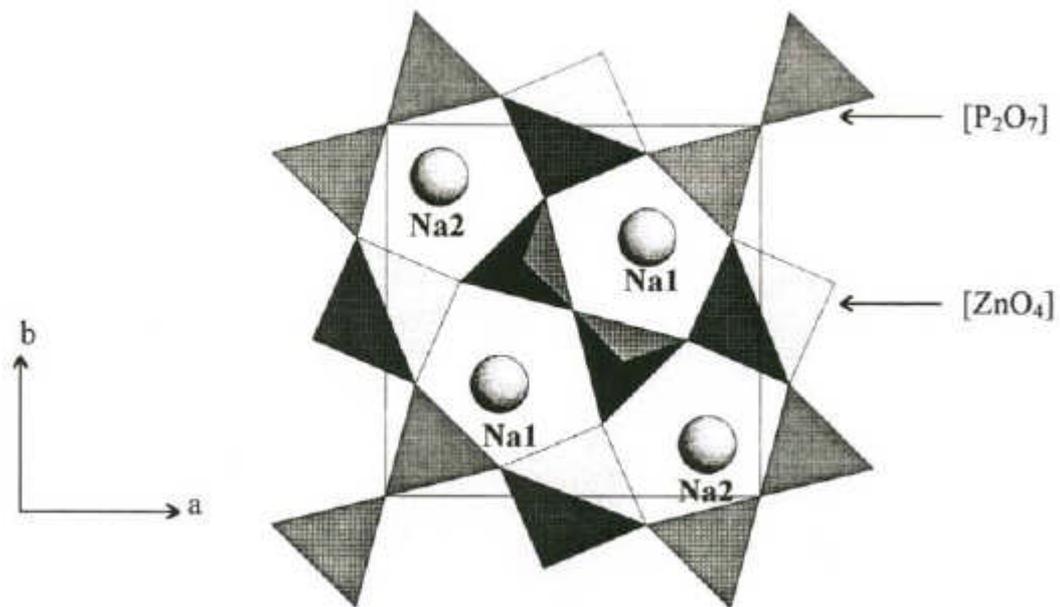


Figure II-5 : Projection d'un feuillet $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]$ sur le plan (xOy) .

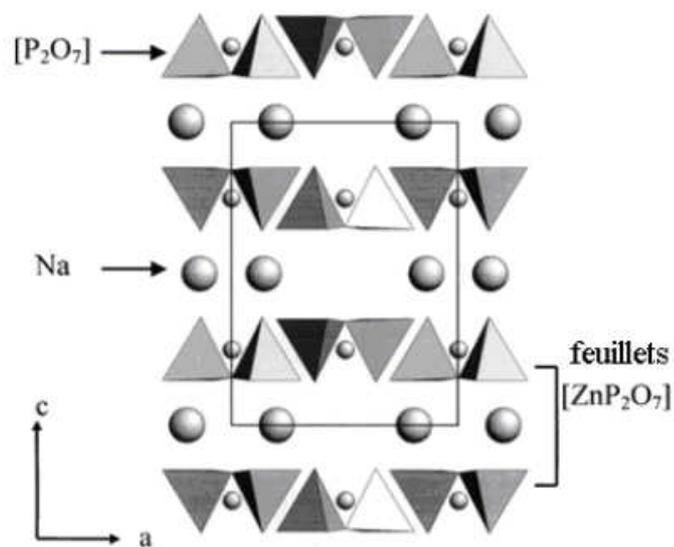


Figure II-6 : Projection de la structure de $\text{PM-Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ sur le plan (xOz) .

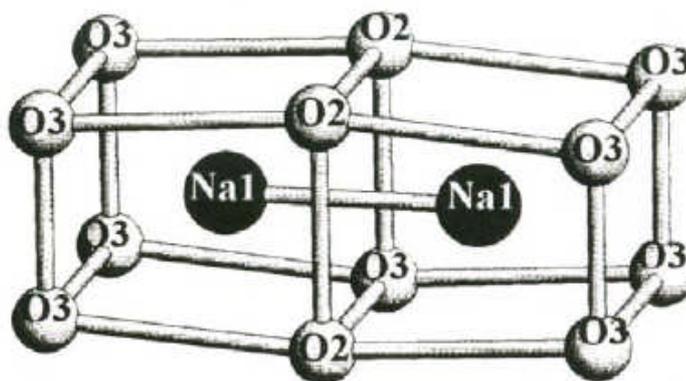


Figure II-7 : Association de deux polyèdres contenant les atomes de sodium Na1

$$d_{\text{Na1-Na1}} = 3.067 \text{ \AA}$$

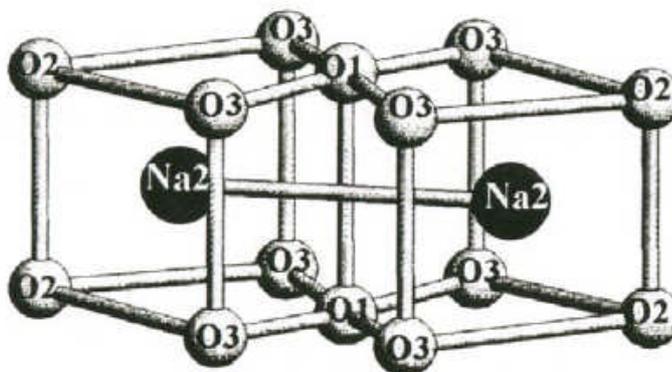


Figure II-8 : Association de deux polyèdres contenant les atomes de sodium Na2

$$d_{\text{Na2-Na2}} = 4.285 \text{ \AA}$$

II.3.3.3. Structure $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ grande maille (GM)

II.3.3.3.a. Description de la structure grande maille (GM)

La structure de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dans GM est sensiblement voisine de celle décrite dans PM. Il s'agit d'assemblage de feuillets parallèles $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]_\infty$ perpendiculairement à l'axe cristallographique c . Les atomes de zinc occupent six tétraèdres interconnectant chacun quatre groupements $[\text{P}_2\text{O}_7]$. Quant aux atomes de sodium, ils occupent des polyèdres de coordinence sept (Na3, Na4, Na6 et Na7) et huit (Na1, Na2, Na5, et Na8) répartis dans l'espace inter-feuillet en partageant des faces ou des arêtes. Comme pour La PM- $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, il existe entre les atomes de sodium des distances Na-Na courtes et longues. Les distances Na-Na courtes sont respectivement $3,08 \text{ \AA}$ ($d_{\text{Na1-Na5}}$) et $3,04 \text{ \AA}$ ($d_{\text{Na4-Na7}}$) et résultent de la mise en commun des faces communes entre les polyèdres oxygénés entourant le sodium. Si les polyèdres partagent des arêtes, les distances Na-Na sont plus longues et égales à $3,73 \text{ \AA}$ ($d_{\text{Na1-Na6}}$), $3,63 \text{ \AA}$ ($d_{\text{Na1-Na8}}$) ou $3,56 \text{ \AA}$ ($d_{\text{Na2-Na7}}$) par exemple [12].

II.3.3.3.b. Comparaison entre les deux mailles de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$

La différence principale entre les structures de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ entre les deux conceptions de petite et grande maille est illustrée dans la figure II-9. cette dernière représente deux projections suivant l'axe de feuillets $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]_\infty$ dans PM (exactement $8 \times \text{PM}$) et GM. La projection des feuillets $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]_\infty$ dans la grande maille GM montre que ces derniers sont décalés les uns par rapport aux autres, ce qui se traduit par une délocalisation de part et d'autre de l'oxygène pontant dans les groupements $[\text{P}_2\text{O}_7]$ autour de la position moyenne de cet oxygène dans PM. En revanche, la projection des feuillets $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]_\infty$ dans la petite maille PM ne montre pas une telle délocalisation : autrement dit un feuillet cache parfaitement un autre (figure II-9 (a)) [12].

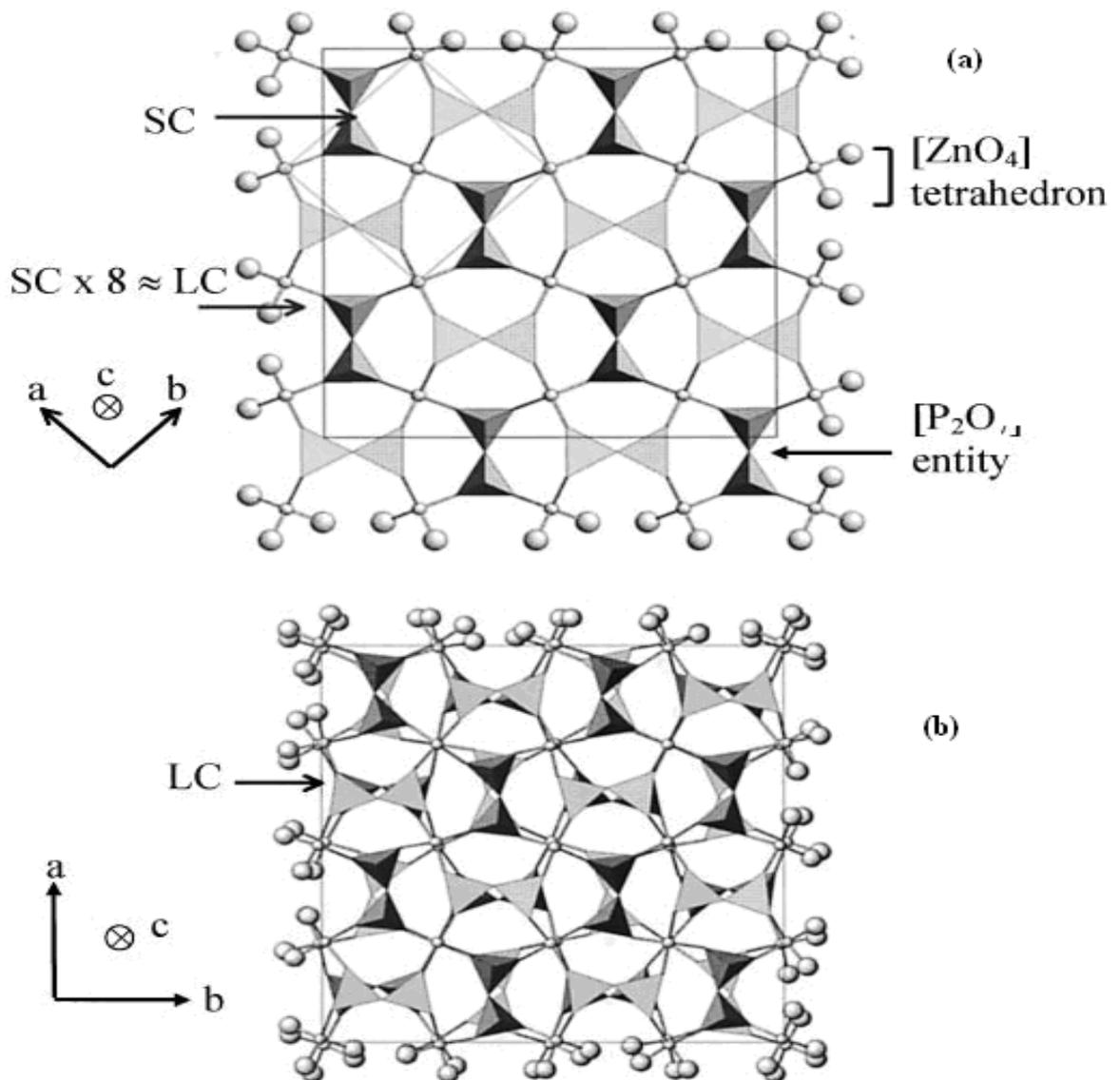


Figure II-9 : Projection de feuillets $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]$ dans (a) $\text{PM-Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et (b) $\text{GM-Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

II.4. Le diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé aux ions des terres rares: Ce^{3+} et Pr^{3+}

La synthèse de matériaux sera réalisée par substitution d'éléments des terres rares (Ce^{3+} et Pr^{3+}) dans la matrice $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. La substitution de ces éléments dans cette matrice est limitée en raison de la différence entre les rayons ioniques et les coordinences. Le choix de la matrice nécessite un cation ayant un rayon ionique et un mode de coordinence proche de ceux des éléments dopants afin d'être facilement substituée [5].

II.4.1. Préparation des produits de départ

La première étape consiste à rassembler les produits de départ nécessaires. Généralement, ils se présentent sous la forme de poudres de haute pureté environs 99,9%. Ces poudres sont mélangées. Ensuite nous procédons à un traitement thermique au cours duquel les différents produits vont réagir pour former la phase recherchée. Après une nouvelle opération de mélange et de broyage, nous terminons par la mise en forme des pastilles au moyen d'un moule et d'une presse. Le disque obtenu a quelques millimètres d'épaisseur et un diamètre variant selon le moule utilisé. Enfin, la dernière étape consiste à fritter les échantillons obtenus.

II.4.1.1. Broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles d'élaboration des matériaux. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des compositions. Les poudres sont ensuite pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation régissant la réaction à l'état solide (figure II-10).



Figure II-10 : Mélange des produits au départ par le mortier agate

II.4.1.2. Traitement thermique

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définie. Les matériaux sont soumis à un cycle thermique sous atmosphère pour former la phase recherchée.

Le traitement thermique se fait dans un four électrique tubulaire de type Nabertherm (30-3000°C) à régulation programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement et qui sont : la vitesse de montée en température, la température, la durée du palier thermique de maintien et la rampe de refroidissement. En suite on passe le produit après bien broyé en diffraction rayon X.

II.4.1.3. Mise en forme et frittage

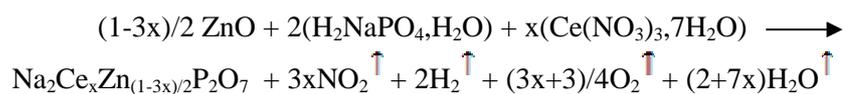
La poudre ainsi obtenue est mise sous forme de pastilles par pressage. Les pastilles sont pressées sous 1 tonne/cm² durant une minute dans un moule en acier. Les pastilles sont alors soumises à un traitement thermique à haute température appelé frittage.

II.4.2. Procédure de préparation

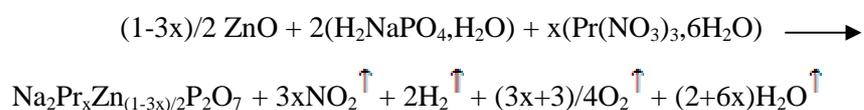
Les composés ont été obtenus par un mélange réactionnel en proportion stœchiométrique par rapport à la réaction chimique envisagée avec x = 0.01 et 0.005 et y=0.01 et 0.005. Ce mélange est broyé dans un mortier en agate, la poudre obtenue est placée dans une nacelle puis dans un four électrique tubulaire de type Nabertherm (30-3000°C) afin de subir un traitement thermique qui va permettre la réaction à l'état solide. Un traitement thermique est fait sur palier en température à 750°C pendant 12 heures. Quand le matériau est sorti du four, il est de couleur verte claire.

La phase du diphosphate dopé est alors formée selon les équations réactionnelles suivantes :

- Dopage par le Cérium (Ce) avec une concentration initiale x=0.01 :

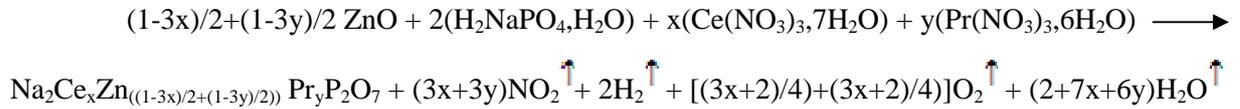


- Dopage par le Praseodymium (Pr) avec une concentration initiale x=0.01 :



• Dopage par :

- le Cérium (Ce) avec $x= 0.01$ et le Praseodymium (Pr) avec $y=0.01$.
- le Cérium (Ce) avec $x= 0.01$ et le Praseodymium (Pr) avec $y=0.005$.
- le Cérium (Ce) avec $x= 0.005$ et le Praseodymium (Pr) avec $y=0.01$.



Donc, au final, nous avons cinq mélanges. Chaque mélange subit un broyage dans un mortier en agate jusqu'à ce qu'il devient homogène, ce après quoi, il sera placé dans une nacelle. Introduit dans le four, notre mélange va subir un traitement thermique selon l'allure indiqué par la figure II-11.

Conditions opératoires:

- Au départ à température ambiante,
- Vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $T=120^\circ\text{C}$,
- Palier (120°C) pendant 2 heures,
- Vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $T=320^\circ\text{C}$,
- Palier (300°C) pendant 2 heures,
- Vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $T=750^\circ\text{C}$,
- Palier (750°C) pendant 12 heures,
- Descente en température $1^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température ambiante.

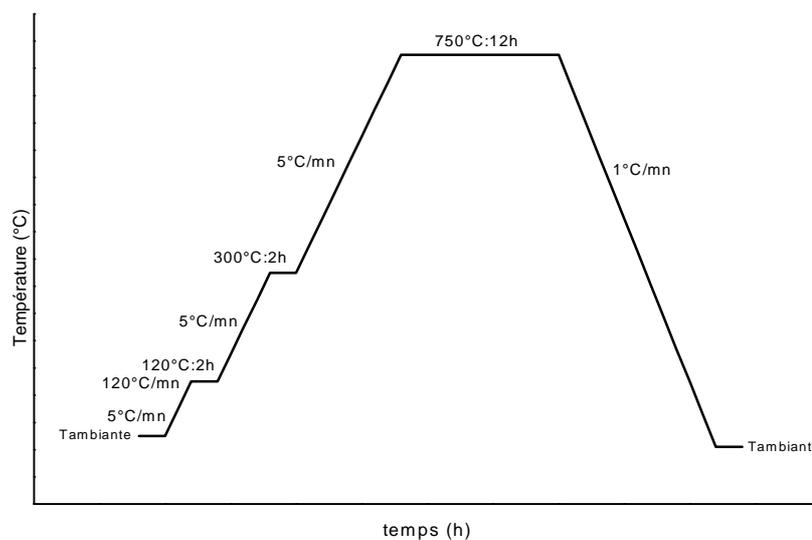


Figure II-11 : Profil thermique de système NZPO dopé.

Après le premier traitement thermique, nous obtenons des poudres cristallisées, qui vont être broyées à nouveau et mises en pastille sous une pression de 1 tonnes/cm² avant le deuxième traitement, appelé frittage. Ce dernier est effectué à une température de 750°C pendant 12h avec des vitesses de chauffage et de refroidissement égales à 10°C/min, comme indiqué sur le diagramme (Figure II-12).

Conditions opératoires:

- Montée en température : 10°C/mn,
- Palier (750°C) pendant 12 heures,
- Descente en température 10°C/min.

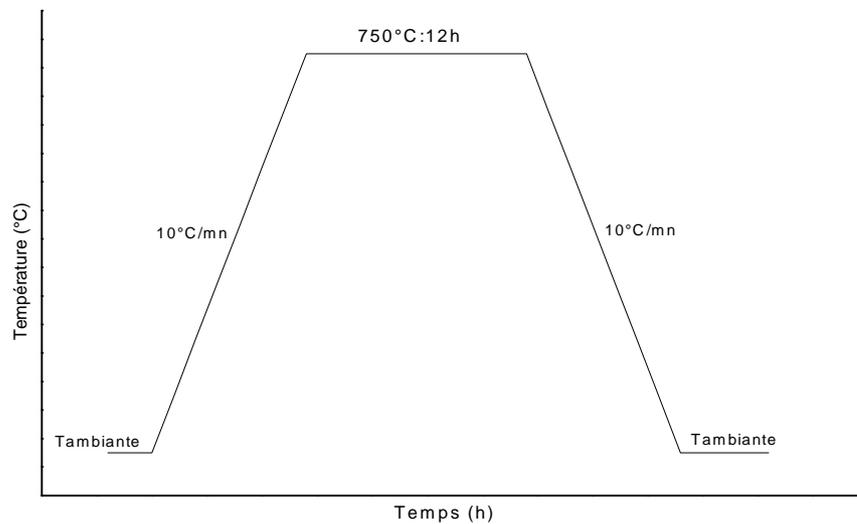


Figure II-12 : Cycle thermique du frittage à l'air.

L'organigramme suivant (figure II-13) donne les étapes de synthèse et mesures de NZPO pur & dopé.

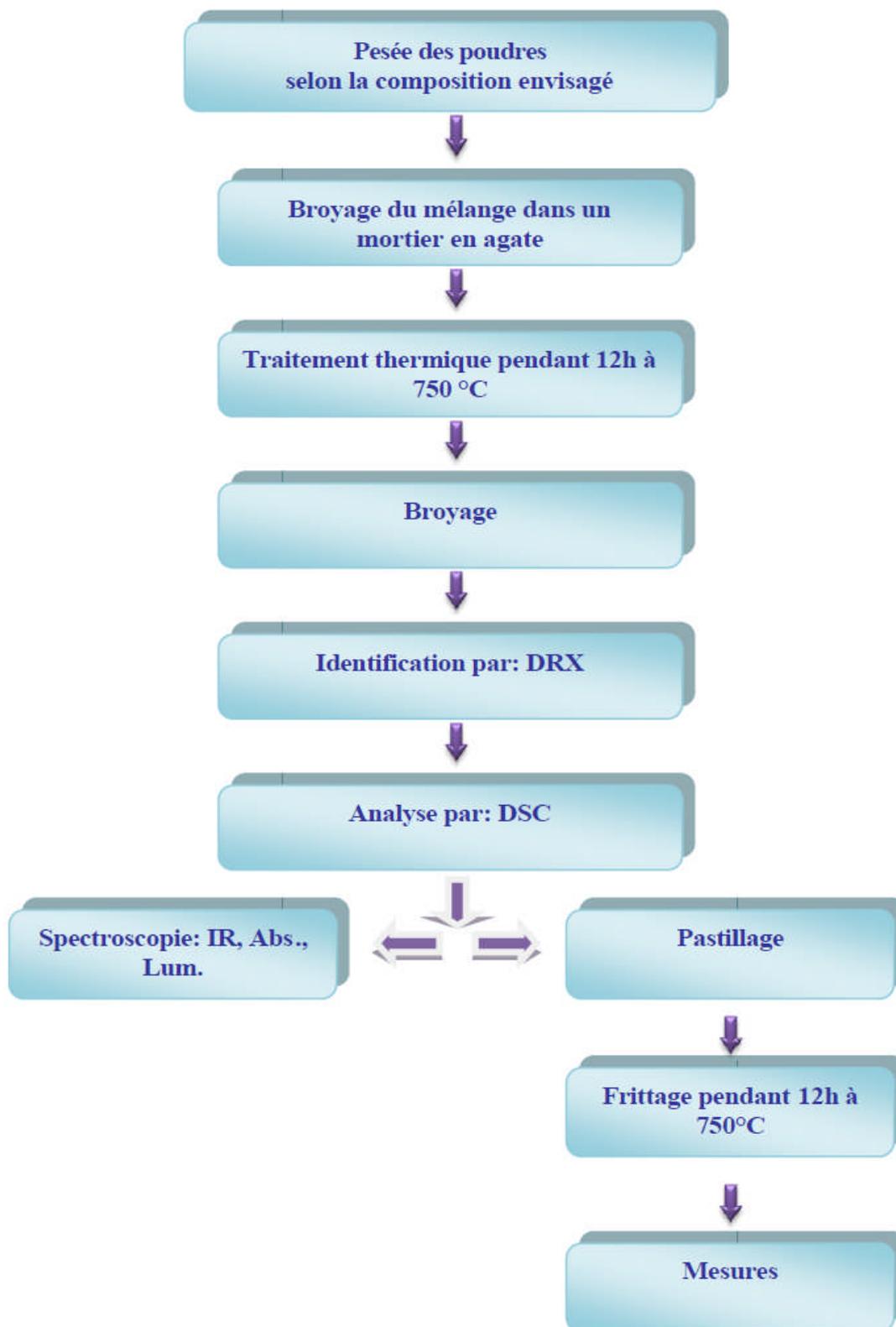


Figure II-13 : Etapes de synthèse et mesures de NZPO pur & dopé.

On a exposé les photos de chaque étape, ce sont représentés par les figures suivantes :

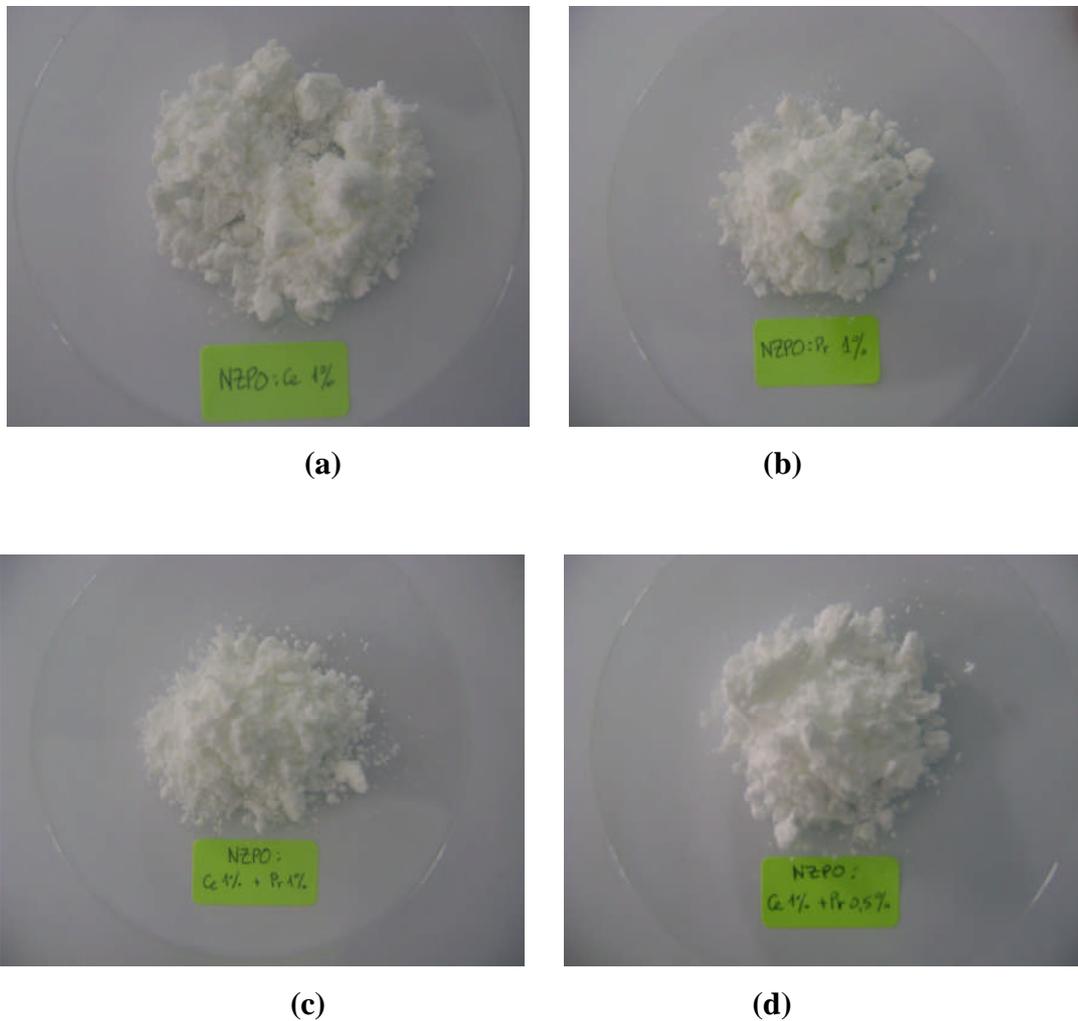


Figure II-14 : Photographies des poudres NZPO avant le traitement thermique

- a) NZPO dopé par Ce 1%, b) NZPO dopé par Pr 1%,
- c) NZPO dopé par Ce1% + Pr1%, d) NZPO dopé par Ce1% + Pr0.5%.

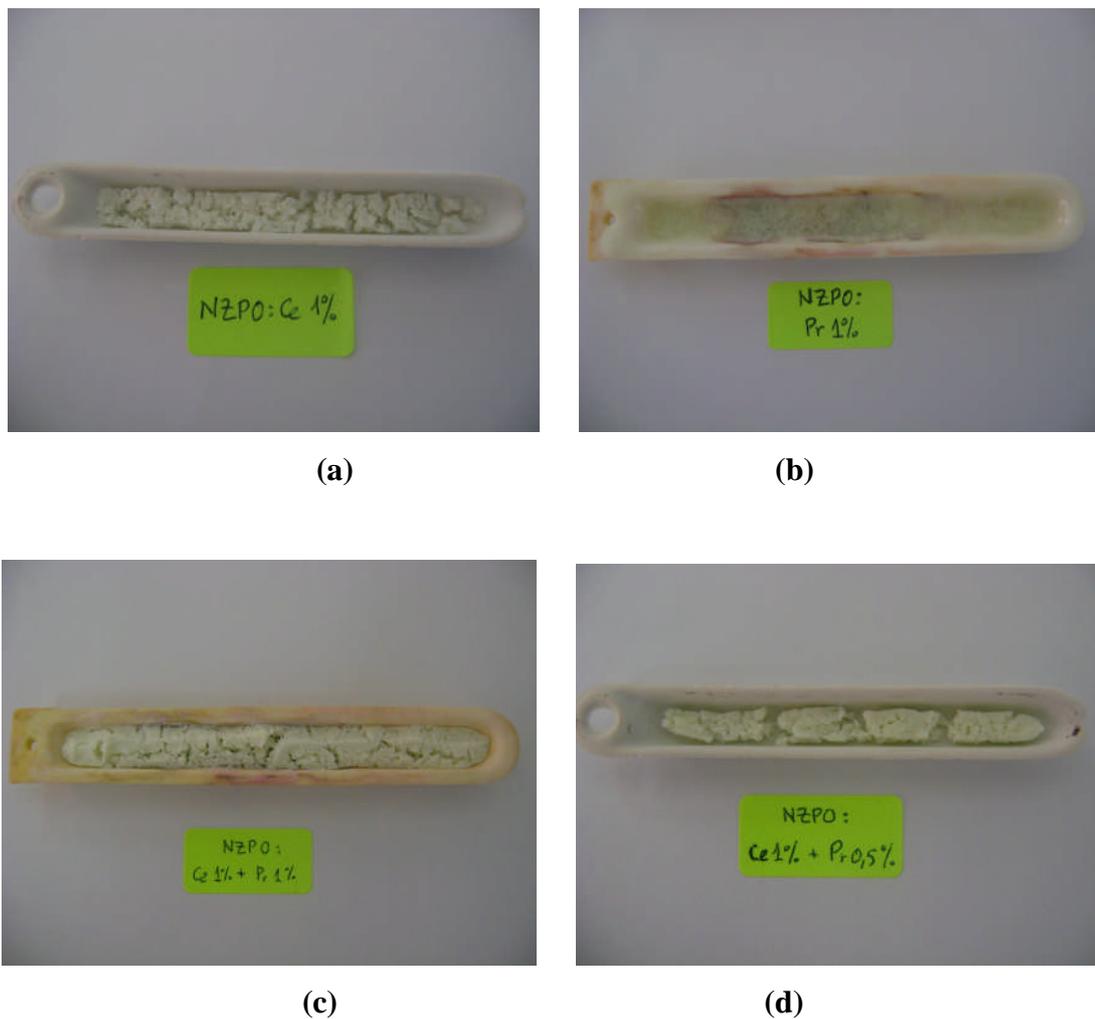


Figure II-15 : Photographies des NZPO dopé après le traitement thermique

- a) NZPO dopé par Ce 1% , b) NZPO dopé par Pr 1% ,
c) NZPO dopé par Ce1% + Pr1%, d) NZPO dopé par Ce1% + Pr0.5%,

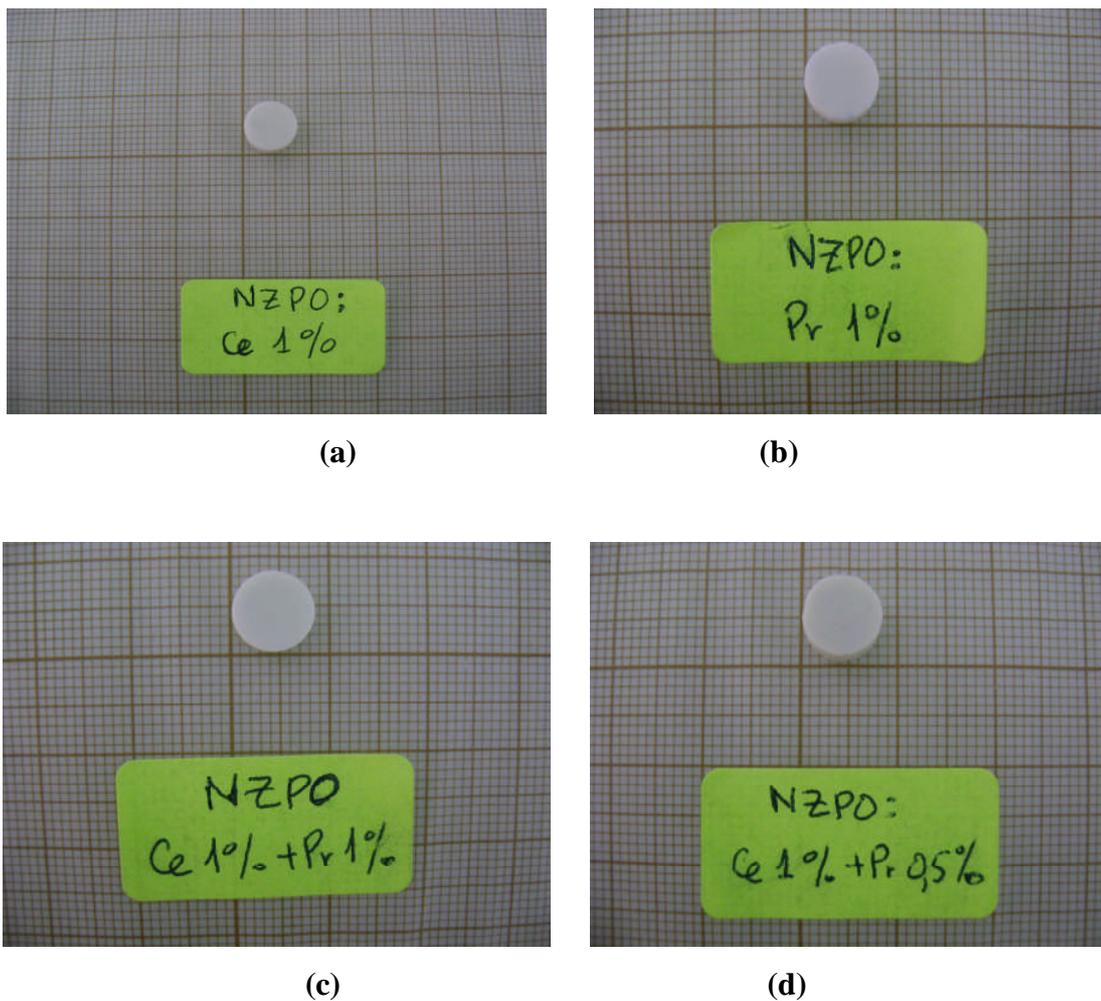


Figure II-16 : Photographies des pastilles de NZPO dopé par :

- a) Ce 1% , b) Pr 1% ,
c) Ce1% + Pr1%, d) Ce1% + Pr0.5%.

Les réactifs utilisés sont:

- Sodium phosphate monobasic monohydrate (Sigma Aldrich): $\text{H}_2\text{NaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Praseodymium (III) nitrate hexahydrate, 99.9 % metal basic (Aldrich):
 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Cerium (III) nitrate: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Oxyde de Zinc : ZnO

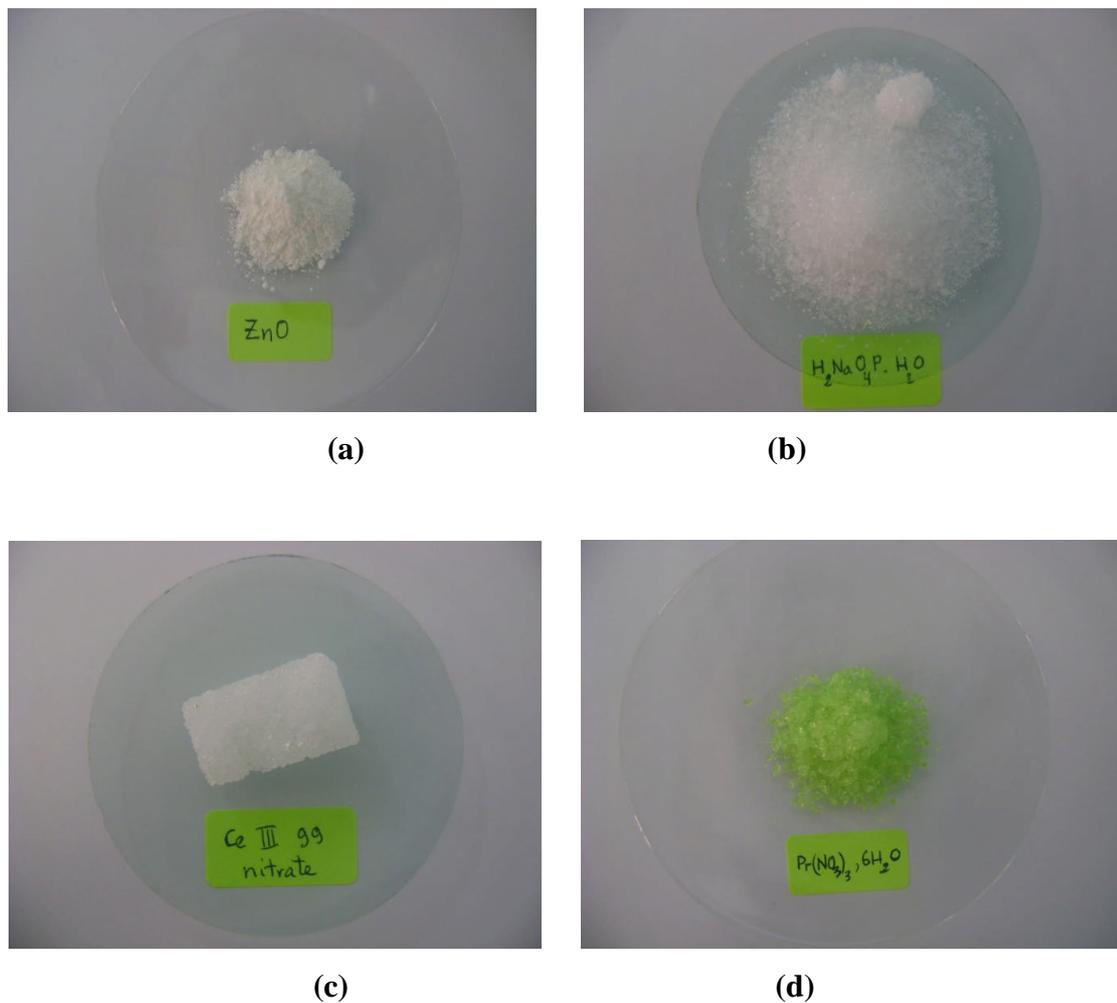


Figure II-17 : Photographies des réactifs utilisés :

- a) Oxyde de Zinc : ZnO ,
- b) Sodium phosphate monobasic monohydrate (Sigma Aldrich): $\text{H}_2\text{NaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- c) Cerium (III) nitrate: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
- d) Praseodymium (III) nitrate hexahydrate, 99.9 % metal basic (Aldrich):
 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Appareils utilisés:

- Four électrique tubulaire Nabertherm (More than heat: 30-3000°C)
- Balance électrique OHAUS (analytical plus) - 4 chiffres
- Mortier en agate
- Nacelles.

II.5. Conclusion

L'élaboration du diphosphates de zinc et de sodium Na₂ZnP₂O₇ a été maîtrisée. Cette élaboration de ce diphosphates sous atmosphère au cours du palier de recuit nous a donné une bonne cristallinité vers 750°C. La caractérisation cristallographique de ce matériau a été faite par diffraction de rayons X en analysant les balayages θ -2 θ .

Le diphosphate cristallin Na₂ZnP₂O₇ pur cristallise dans le système Quadratique groupe d'espace P4₂/mm pour la structure petite maille avec les paramètres de maille (a=b= 7.685Å, c= 10.265Å et V= 606.24 Å³). Et groupe d'espace P4₂/n pour la structure grande maille avec les paramètres de maille (a=b= 21.771Å, c= 10.285Å et V= 4874.8 Å³).

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] A. Boukhari, A. Moqine and S. Flandrois, *J. Solid State Chem.* 87 (1990) 251-256.
- [2] A. Elmaadi, A. Boukhari and E.M. Holt, *J. Chem. Cryst.* 25 (9) (1995) 531-536.
- [3] A. Elmaadi, A. Boukhari, E.M. Holt and S. Flandrois, *C. R. Acad. Sci. Paris* 318 (II) (1994) 765-770.
- [4] A.P. Mokeeva, E. S. Makarov, *Geokhimiya* 10 (1979) 1541-1544.
- [5] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751-753
- [6] L. Gacem. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (2010) 25-42.
- [7] J. Majling, S. Palco, F. Hanic and J. Petrovic, *Chem. Zvesti.* 28 (3) (1974) 294-297.
- [8] F. Erragh, A. Boukhari, A. Sadel and E. M. Holt, *Acta Cryst.* C54 (1998) 1373-1376.
- [9] I. Belharouak, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, N° 2110, (1999).
- [10] S. Chouaib, A. Ben Rhaiem and K. Guidara, *Bull. Mater. Sci.* Vol. 34 (4) (2011) 915-920
- [11] M.T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, *J. Solid State Chem.*, 49 (1983) 341-352.
- [12] I. Belharouak, P. Gravereau, C. Parent, J.P. Chaminade, E. Lebraud and G. le Flem, *J. Solid State Chem.* 152, (2000) 466-473.

CHAPITRE III

RESULTATS & DISCUSSIONS

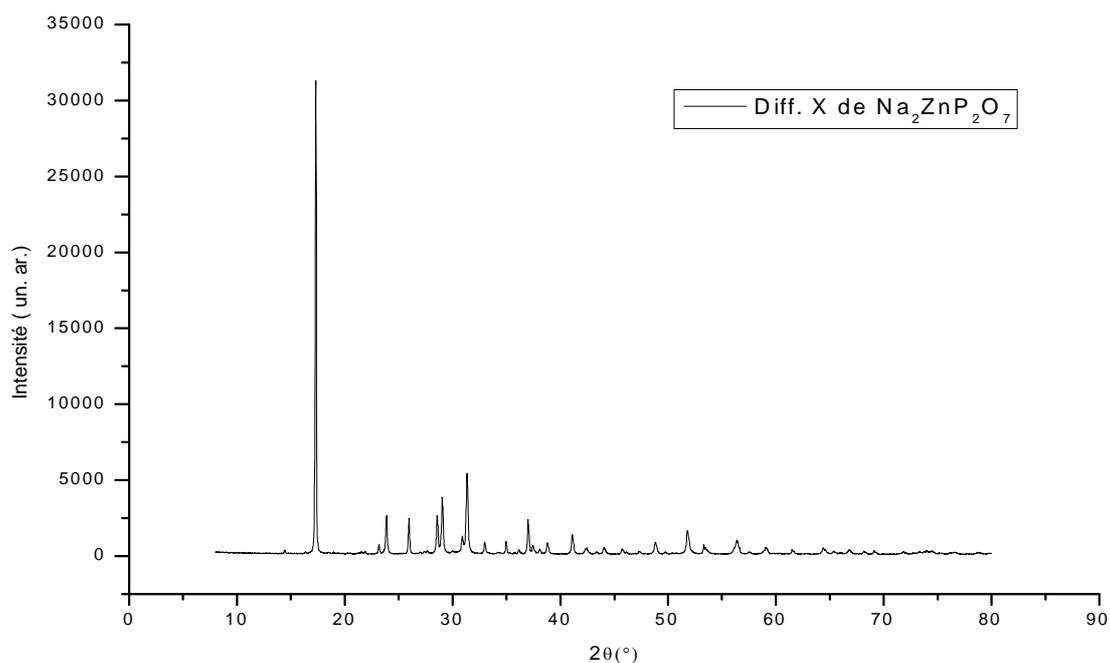
III.1. Introduction	43
III.2. Diffraction des rayons X	43
III.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	46
III.4. Spectroscopie Infrarouge (IR)	47
III.5. Spectroscopie de vibration Raman	50
III.6. Propriétés optiques	52
III.6.1. Les ions actifs Ce^{3+} et Pr^{3+}	52
III.6.2. Spectres de luminescence	53
III.6.3. Spectres d'excitation et d'émission	53
III.6.4. l'Influence des concentrations	60
III.7. Conclusion.....	62
Références bibliographiques du chapitre III	63
Conclusion générale	64

III.1. Introduction

Après avoir eu des rappels théorique et choisir les méthodes de caractérisation dans les chapitre I et II, nous essayerons dans ce dernier chapitre d'exposer les principales conclusions déduites des résultats expérimentaux.

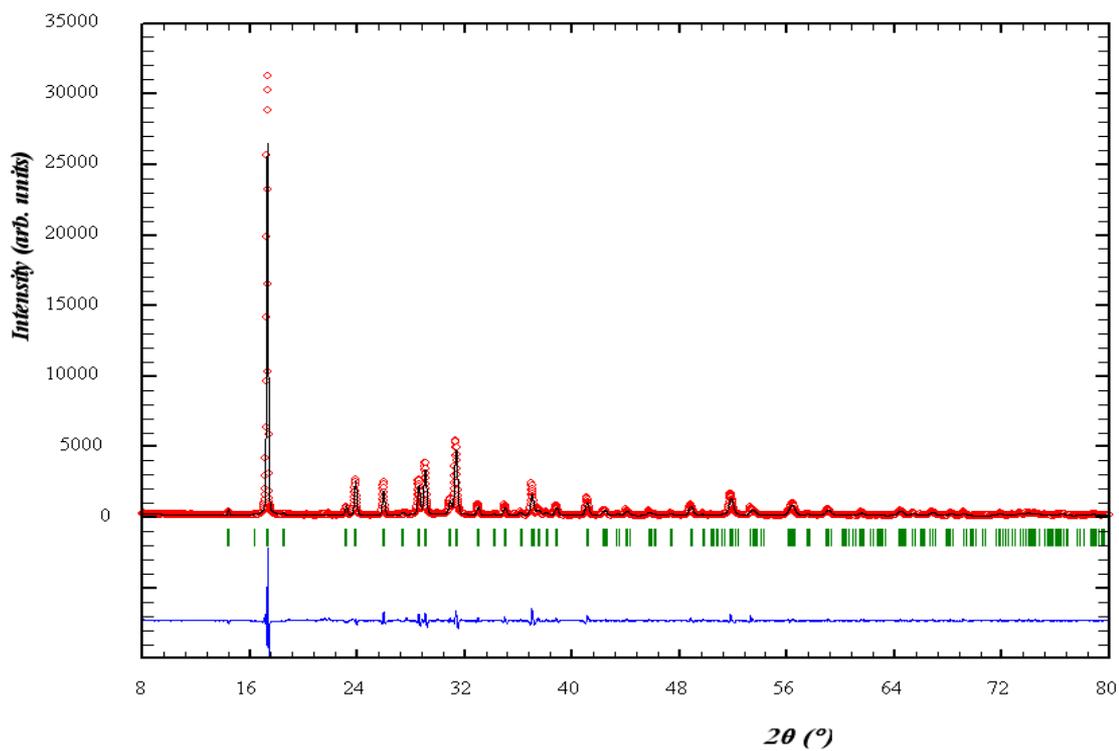
III.2. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction de rayons X-DRX, ont été enregistrés pour les échantillons de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pure et dopés. Par comparaison aux résultats donnés par Erragh et al. [1], cette phase a été identifiée comme étant des cristaux $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. L'étude sur poudre suggère la symétrie quadratique, et ces diagrammes sont représentés sur les figures III-1 (*), (a), (b), (c) et (d) respectivement.



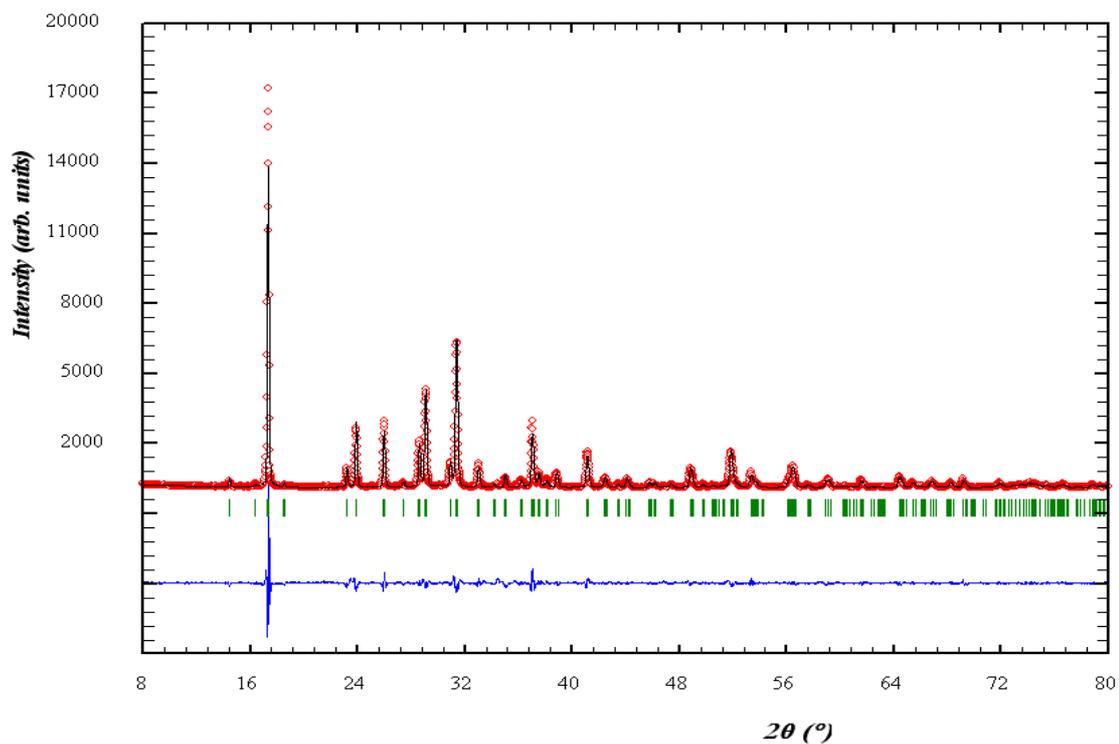
(*)

Na₂ZnP₂O₇: Ce 1%



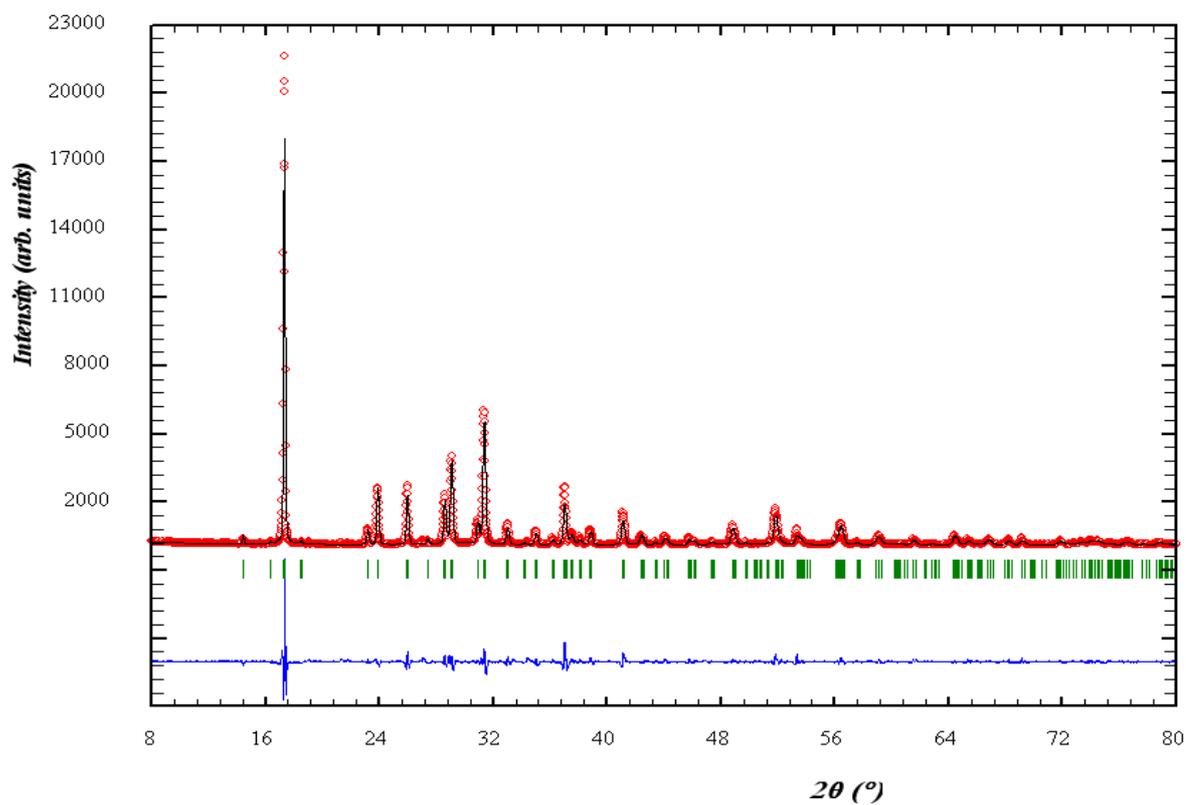
(a)

Na₂ZnP₂O₇: Pr 1%



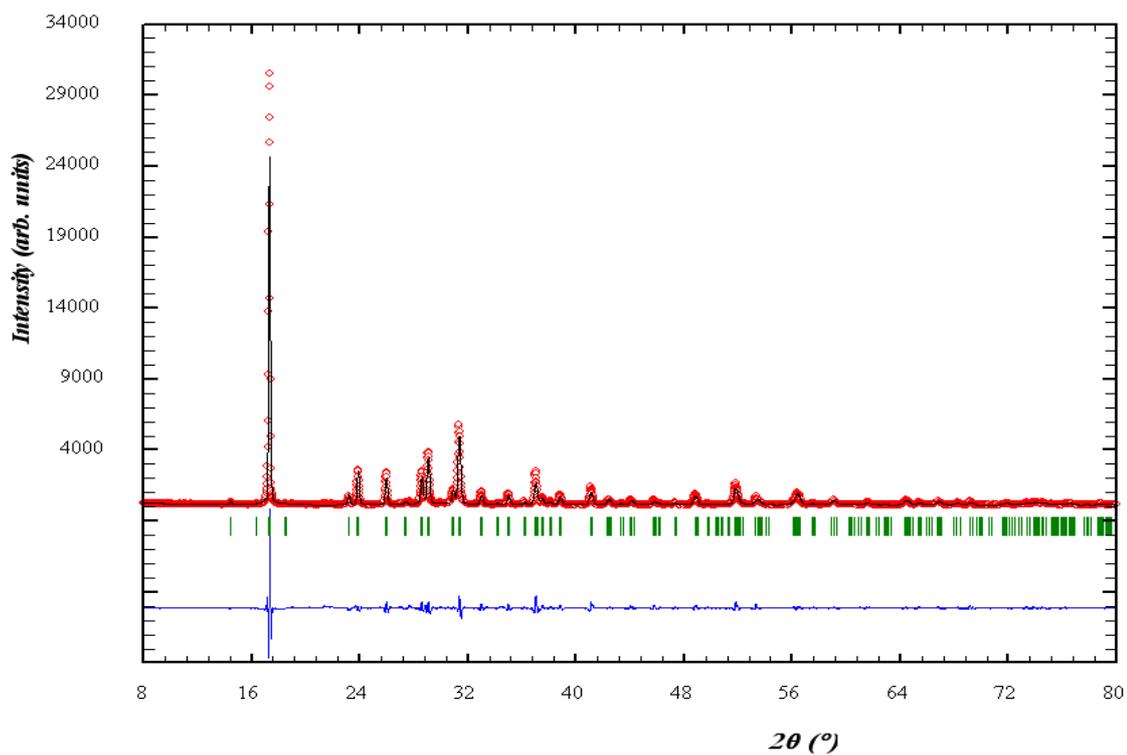
(b)

Na₂ZnP₂O₇: Ce 1% Pr 1%



(c)

Na₂ZnP₂O₇: Ce1 % Pr 0.5%



(d)

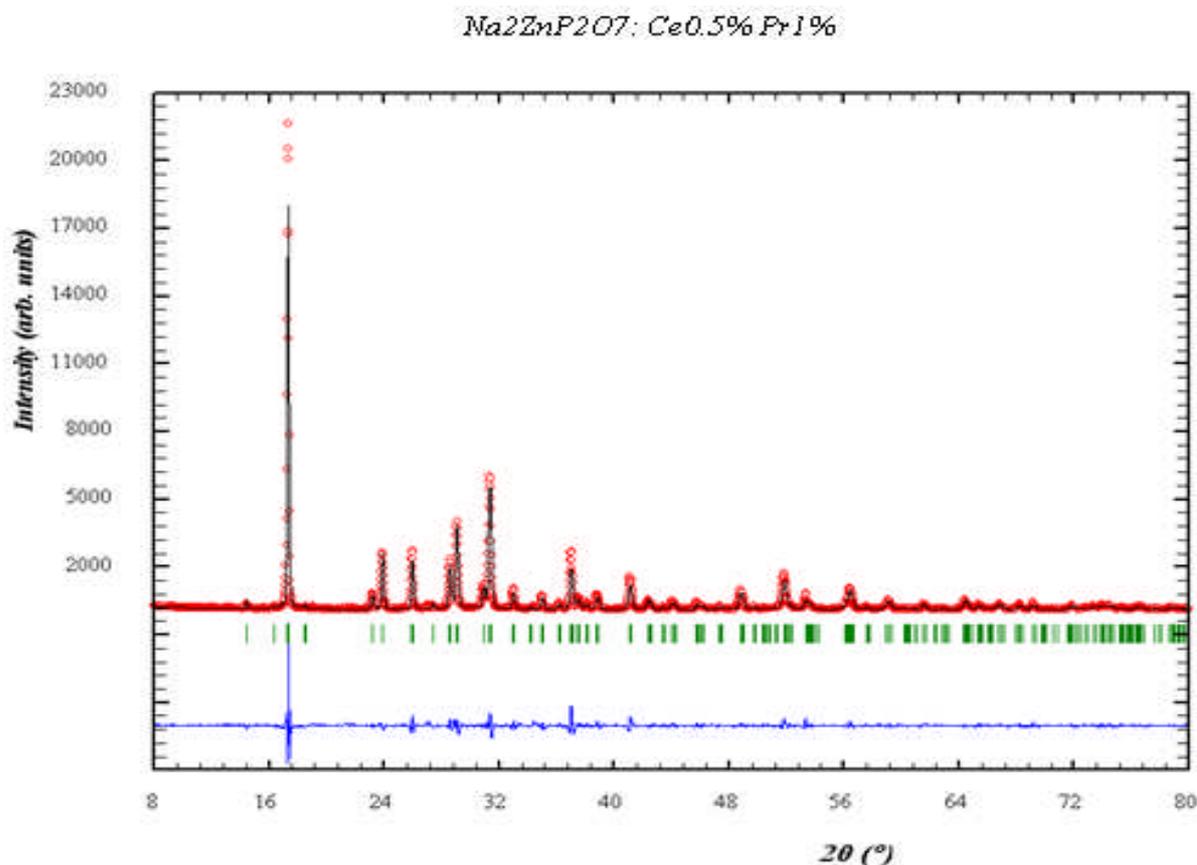


Figure III-1 : Spectres de DRX des poudres cristallisées

- (*) : NZPO pur (non dopé),
- (a) : dopé Ce^{3+} 1%
- (b) : dopé Pr^{3+} 1%
- (c) : dopé Ce^{3+} 1% + Pr^{3+} 1%,
- (d) : dopé Ce^{3+} 1% + Pr^{3+} 0.5%
- (e) : dopé Ce^{3+} 0.5% + Pr^{3+} 1%

III.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les échantillons sont chauffés jusqu'à 550°C avec une vitesse de 10°C/min, à l'air. Les courbes d'ATD caractéristiques des cristaux $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et dopés étudiés sont presque les mêmes (On constate une légère variation (minime) de la densité à T_g , quelque soit le dopant) figure III-2. Le point d'inflexion correspond à la température de transition vitreuse T_g , température à partir de laquelle les atomes commencent à bouger dans le cristal. Le pic exothermique est représentatif de la cristallisation des composants du cristal car, en cristallisant, le système se stabilise libérant de l'énergie. Le pic endothermique caractérisant la fusion de la phase cristallisée est donné aux références [1-2].

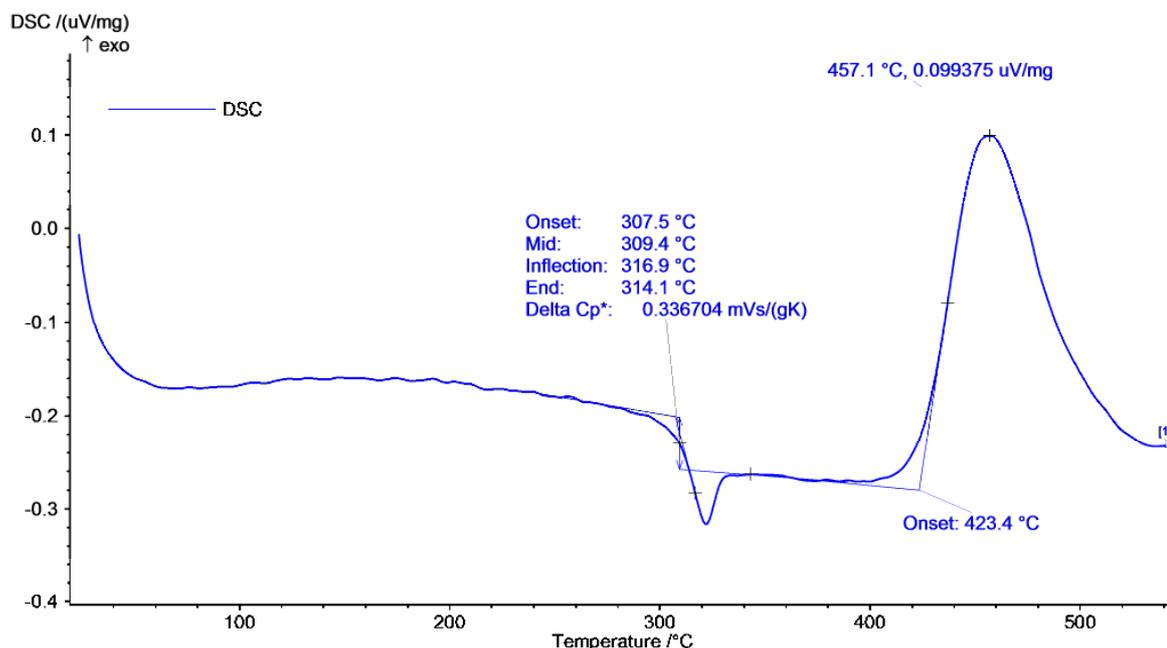


Figure III-2 : ATD d'un NZPO dopé.

Les températures caractéristiques, déterminées par analyse (thermique) calorimétrique différentielle (ATD), sont regroupés dans le tableau III-1. On y trouve aussi les valeurs du facteur de stabilité thermique $\Delta T = T_c - T_g$:

Echantillon		T_g (°C)	T_c (°C)	$\Delta T = T_c - T_g$ (°C)
$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur	315,3	430,3	115
	$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopés	316,9	423,4	106,5

Tableau III-1: Températures caractéristiques et facteur de stabilité thermique.

III.4. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les échantillons de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et dopés sont analysés à l'état solide sous forme de pastilles fines. Les pastilles sont préparées avec un mélange de 95% massique de KBr et 5% de l'échantillon, préalablement broyé et séché, de même que le KBr, pendant au moins vingt quatre heures à 120°C. Elles sont obtenues par pression à 10 torr/cm² pendant deux minutes.

Les mesures sont effectuées au laboratoire de Cristallogénèse de Déterminations Structurales, de l'Institut de chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB/CNRS) et on a fait aussi les mêmes mesures IR au laboratoire de recherche de l'université de Laghouat. En utilisant un spectromètre Jasco FT/IR-4200 (ATR) et on a obtenu les mêmes résultats.

Des études relatives à la spectroscopie infrarouge des polyphosphates ont été réalisées, et montrent que le spectre infrarouge d'un polyphosphate est dominé par les bandes de vibrations du groupement en tétraèdres $[P_2O_7]^{4-}$ [3-5].

L'analyse par la théorie des groupes de P_2O_7 (symétrie C_{2v}) conduit aux modes de vibrations suivants:

$$\Gamma_{21}C_{2v} = 7A_1(R, IR) + 4A_2(R) + 6B_1(R, IR) + 4B_2(R, IR)$$

Parmi les 21 modes prévus par les spectroscopies Raman [6], seuls 17 modes sont prévus par la spectroscopie IR. Les spectres IR sont données aux figures III-3 (*, a, b, c, et d) [7].

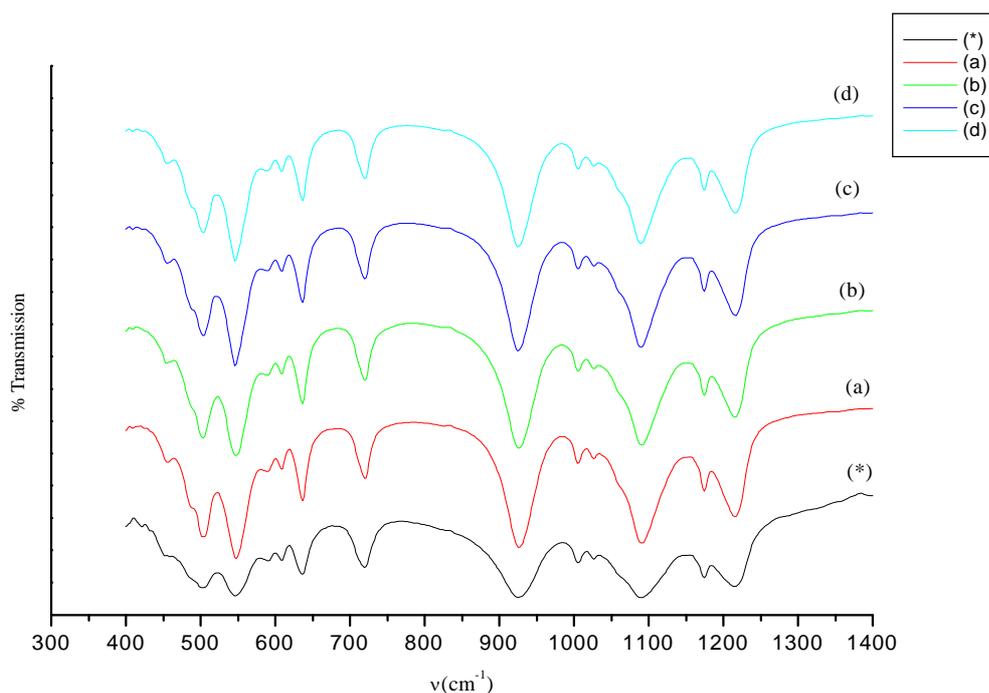


Figure III-3 : Spectres Infrarouge des cristaux NZPO

- (*): NZPO pur (non dopé),
- (a): dopé Ce^{3+} 1%,
- (b): dopé Pr^{3+} 1%,
- (c): dopé Ce^{3+} 1% + Pr^{3+} 1%,
- (d): dopé Ce^{3+} 1% + Pr^{3+} 0.5% & Ce^{3+} 0.5% + Pr^{3+} 1%.

L'ion pyrophosphate possède 2 groupements PO_3 , ce qui conduit à 2x3 modes de valence (ou élongation) qui se distribuent en modes symétriques $\nu_s(PO_3)$ et modes antisymétriques $\nu_a(PO_3)$ selon les représentations irréductibles du groupe ponctuel C_{2v} :

$$A_1 \quad : \quad \nu_s(PO_3) + \nu_a(PO_3)$$

$$A_2 \quad : \quad \nu_a(PO_3)$$

$$B_1 \quad : \quad \nu_a(PO_3)$$

$$B_2 \quad : \quad \nu_s(PO_3) + \nu_a(PO_3).$$

Les groupements $P-O-P$ possèdent 2 modes d'élongation qui sont :

$$A_1 \quad : \quad \nu_s(POP)$$

$$B_2 \quad : \quad \nu_a(POP)$$

On peut attribuer les composantes $\nu_s(POP)$ situées vers $630-730 \text{ cm}^{-1}$, les composantes $\nu_{as}(POP)$ vers $760-790 \text{ cm}^{-1}$, les composantes $\nu_s(PO_3)$ vers $1070-980 \text{ cm}^{-1}$ [8].

Les spectres infrarouges des pyrophosphates donnent des informations sur les modes du groupe P_2O_7 et les vibrations métal-oxygène. Les fréquences de l'anion P_2O_7 sont attribuées sur la base des vibrations caractéristiques des groupes $P-O-P$ et PO_3 . Tous ces spectres sont semblables les uns aux autres et montrent plusieurs bandes d'absorption dans les régions $1000-1210$, $749-719$ et $640-500 \text{ cm}^{-1}$. Les bandes fortes observées à 717 cm^{-1} et 918 cm^{-1} sont dues à la présence de vibrations d'élongation symétriques et asymétriques du groupe P-O-P. Les bandes observées dans l'intervalle $1000-1210 \text{ cm}^{-1}$ sont dues à des modes de vibrations symétriques et asymétriques du groupe PO_3 , tandis que les bandes observées dans les régions basses fréquences sont affectées à des modes de déformation et au balancement PO_3 . L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes:

- deux bandes observées à 1174 et 1084 cm^{-1} attribuées respectivement aux modes de vibrations $\nu_{as}(PO_3)$ et $\nu_s(PO_3)$;
- une bande observée à 1005 cm^{-1} attribuée aux modes de vibration $\nu_s(PO_3)$;
- Les deux bandes intenses observées à 918 et 717 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation symétrique $\nu_{as}(POP)$ et asymétrique $\nu_s(POP)$ du groupe $P-O-P$;

Le spectre présente aussi d'autres pics :

- deux bandes observées à 630 et 542 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux modes de déformation $\delta_{as}(PO_3)$ et $\delta_s(PO_3)$;
- d'autres bandes attribuées au balancement de PO_3 ($\rho_t(PO_3)$) près de 500 cm^{-1} .

Les bandes d'absorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant les diphosphates. Parmi ces bandes, Le mode symétrique d'élongation $\nu_s(POP)$ du groupe *POP* qui correspondant aux vibrations des groupes : *P-O-P* et PO_3 .

Les attributions des bandes sont données dans le tableau III.2 pour tous les échantillons.

Modes de vibration (cm^{-1}) des cristaux $Na_2ZnP_2O_7$						
Pur	$Na_2ZnP_2O_7$ dopé par :					Attributions
	Ce ³⁺ 1%	Pr ³⁺ 1%	Ce ³⁺ 1%+Pr ³⁺ 1%	Ce ³⁺ 1% +Pr ³⁺ 0.5%	Ce ³⁺ 0.5%+Pr ³⁺ 1%	
1209	1210	1209	1210	1209	1209	$\nu_{as}(PO_3)$
1174	1174	1174	1173	1174	1174	$\nu_{as}(PO_3)$
1084	1082	1083	1083	1083	1084	$\nu_s(PO_3)$
1005	1005	1005	1004	1006	1005	$\nu_s(PO_3)$
917	918	918	917	918	918	$\nu_{as}(POP)$
717	717	717	717	717	717	$\nu_s(POP)$
630	631	630	630	631	630	Déformation : $\delta_s(PO_3)$
608	608	608	608	608	608	$\delta_{as}(PO_3)$
542	542	842	539	541	542	Déformation : $\delta_s(PO_3)$
500	503	502	504	505	497	$\rho_r(PO_3)$

Tableau III-2 : Données IR et attribution des bandes observées.

III.5. Spectroscopie de vibration Raman

Les échantillons étudiés en spectroscopie Raman sont représentés en figure III-4 (*, a, b, c, et d) NZPO non dopé et dopé. Ce dénombrement s'accorde bien avec l'expérience sachant que les composantes $\nu_s(POP)$ sont situées vers $630-725\text{ cm}^{-1}$, les composantes $\nu_{as}(POP)$ vers $840-845\text{ cm}^{-1}$, les composantes $\nu_s(PO_3)$ vers $1020-1080\text{ cm}^{-1}$ et les composantes $\nu_{as}(POP)$ vers $1200-1300\text{ cm}^{-1}$. La structure envisagée est donc bien interprétée par les spectres Raman.

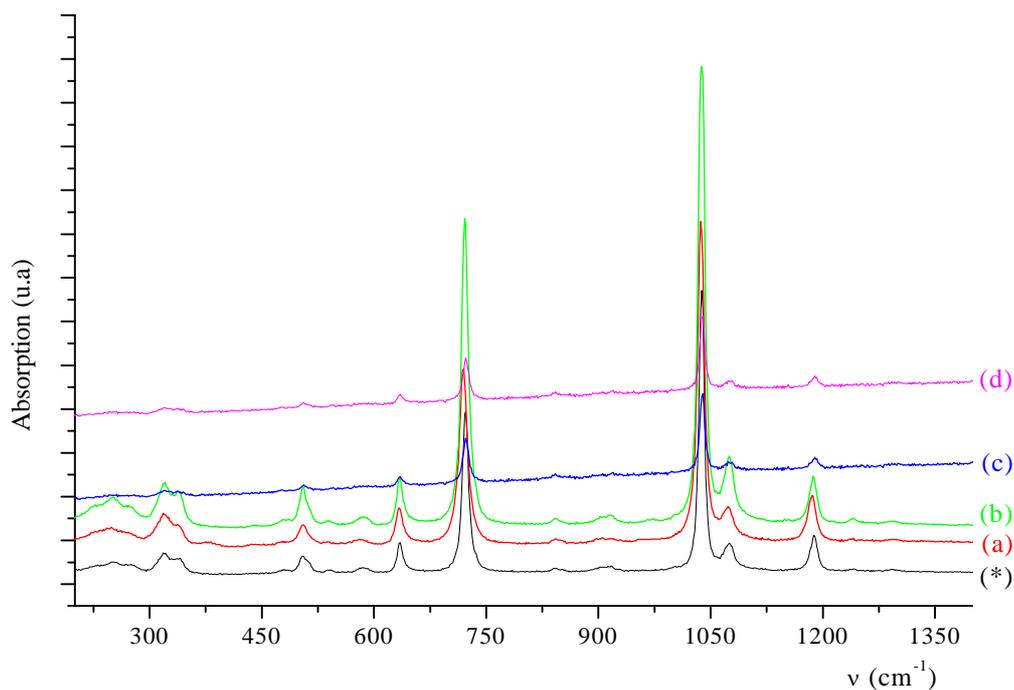


Figure III-4 : Spectres Raman de cristaux NZPO

(*): NZPO pur (non dopé),

(a): dopé Ce^{3+} 1%,

(b): dopé Pr^{3+} 1%,

(c): dopé Ce^{3+} 1% + Pr^{3+} 1%,

(d): dopé Ce^{3+} 1% + Pr^{3+} 0.5% & Ce^{3+} 0.5% + Pr^{3+} 1%.

Les différentes valeurs du spectre Raman et leurs attributions de bandes sont rassemblées dans le tableau III-3.

Modes de vibration (cm^{-1}) des cristaux $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$						
Pur	$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé par :					
	Ce^{3+} 1%	Pr^{3+} 1%	$\text{Ce}^{3+1\%}+\text{Pr}^{3+1\%}$	$\text{Ce}^{3+1\%}+\text{Pr}^{3+0.5\%}$	$\text{Ce}^{3+0.5\%}+\text{Pr}^{3+1\%}$	Attributions
1188	1187	1187	1189	1189	1189	$\nu_{as}(\text{PO}_3)$
1075	1073	1075	1074	1073	1073	$\nu_{as}(\text{PO}_3)$
1038	1037	1038	1039	1038	1038	$\nu_s(\text{PO}_3)$
917	917	915	917	916	916	$\nu_{as}(\text{POP})$
844	843	842	843	842	842	$\nu_{as}(\text{POP})$
723	720	721	720	723	723	Valence : $\nu_s(\text{POP})$
635	633	633	635	634	634	$\nu_s(\text{POP})$
583	583	585	583	585	585	$\delta_s(\text{PO}_3)$
542	542	542	539	541	542	$\delta_{as}(\text{PO}_3)$
505	505	505	506	505	505	$\delta_{as}(\text{PO}_3), \delta_s(\text{PO}_3)$
340	337	337	337	337	337	Modes externes
318	318	319	319	319	319	Modes externes

Tableau III-3 : Données Raman et attribution des bandes observées.

III.6. Propriétés optiques

III.6.1. Les ions actifs Ce^{3+} et Pr^{3+}

Les ions dopants utilisés dans cette étude appartiennent à la famille des lanthanides et donc à celle des ions de terres rares. Situés dans la cinquième période de classification de Mendeleiev et débutant par l'ion lanthane La^{3+} qui est optiquement inactif, les lanthanides se caractérisent par une couche 4f interne incomplète. Les ions optiquement actifs correspondent aux ions à partir du cérium (Ce^{3+}), qui ne possède qu'un seul électron sur la couche 4f, jusqu'à l'ytterbium (Yb^{3+}) caractérisé par une couche 4f¹³ avec un seul électron manquant. Enfin, le lutécium Lu^{3+} possédant une couche 4f complète est, comme le lanthane, optiquement inactif.

Dans le cas des ions trivalents cérium (Ce^{3+}) et praséodyme (Pr^{3+}), les configurations électroniques fondamentales sont respectivement $[\text{Xe}] 4f^1$ et $[\text{Xe}] 4f^2$ et leurs premières configurations excitées $[\text{Xe}] 5d^1$ et $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1$. Les électrons optiquement actifs appartenant à la couche interne 4f, ils possèdent la particularité d'être écrantés par les électrons des couches externes 5s et 5p. Physiquement, cela signifie que les fonctions d'onde des électrons 4f sont en moyenne localisées à une distance plus faible du noyau que celles associées aux électrons 5s

et 5p. La conséquence d'une telle propriété est l'influence relativement faible des ions environnants lorsque l'ion de terre rare est introduit dans un solide ionique. L'effet du champ cristallin des ions ligands est donc considérablement réduit et les niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sont proches de ceux correspondant à l'ion libre [9].

Par contre, la première configuration excitée correspond à un électron qui passe de la couche 4f à la couche 5d. Cet électron n'est plus écranté puisque la couche auquel il appartient est alors une couche externe et le recouvrement avec les fonctions d'onde des ions ligands est très important, de sorte que cet électron est très fortement soumis à l'effet du champ cristallin. Comme nous le verrons dans la suite, les niveaux d'énergie associés sont alors très dépendants du champ cristallin et leurs positions en énergie varient donc de façon très importante en fonction de la matrice.

III.6.2. Spectres de luminescence

Les spectres de luminescences sur poudre cristallisée de NZPO: dopés par Ce^{3+} et Pr^{3+} , ont été enregistrés à la température ambiante.

III.6.3 Spectres d'excitation & d'émissions

Dopage par le Cérium

Dans le cas de l'ion Ce^{3+} , la couche 4f ne possède qu'un seul électron, ce qui mène à seulement deux niveaux d'énergie correspondants à la dégénérescence de spin (figure III-5). La levée de dégénérescence s'effectue donc seulement par l'intermédiaire de l'interaction spin-orbite. Le niveau fondamental correspond au multiplet $^2\text{F}_{5/2}$ et le premier niveau excité, situé à une énergie moyenne de 2400 cm^{-1} par rapport à $^2\text{F}_{5/2}$, au multiplet $^2\text{F}_{7/2}$.

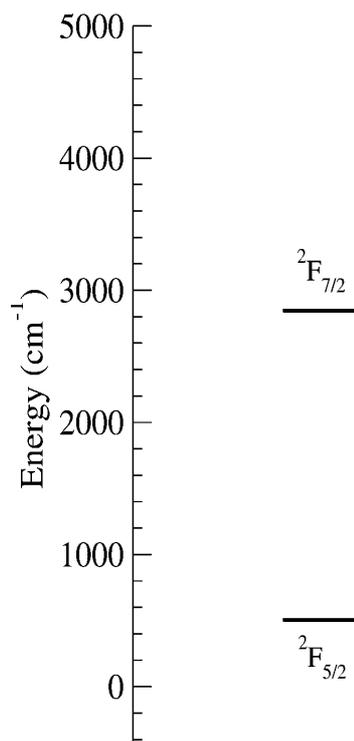


Figure III-5 : Niveau d'énergie de l'ion Cérium trivalent.

Les spectres d'excitation et d'émission sont représentés sur les figures III-6-a,b & III-7-a,b :

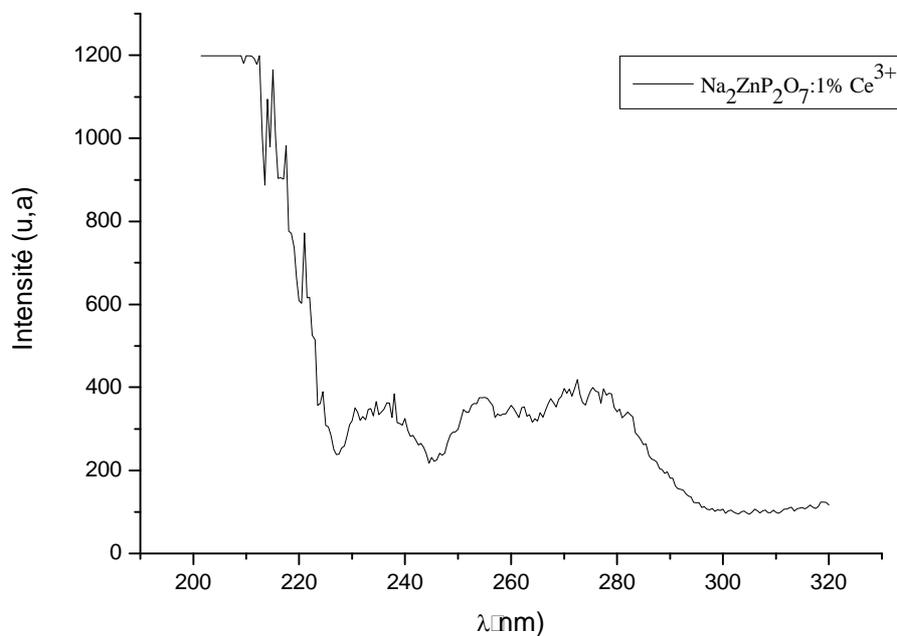


Figure III-6-a : Spectre d'excitation du cristal NZPO : 1% Ce³⁺, à température ambiante ($\lambda_{em.} \approx 330$ nm).

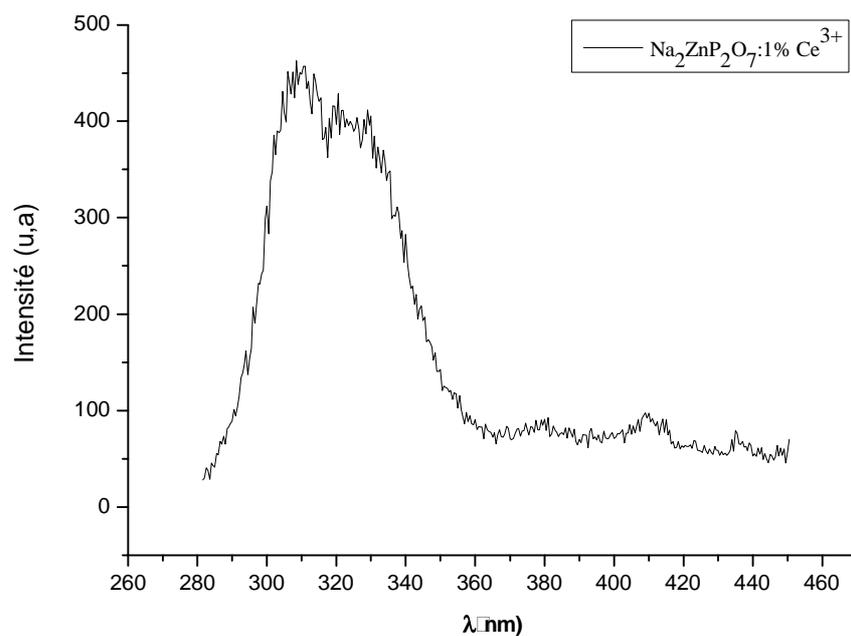


Figure III-6-b : Spectre d'émission du cristal NZPO : 1% Ce³⁺, à température ambiante
($\lambda_{exc.} = 290$ nm)

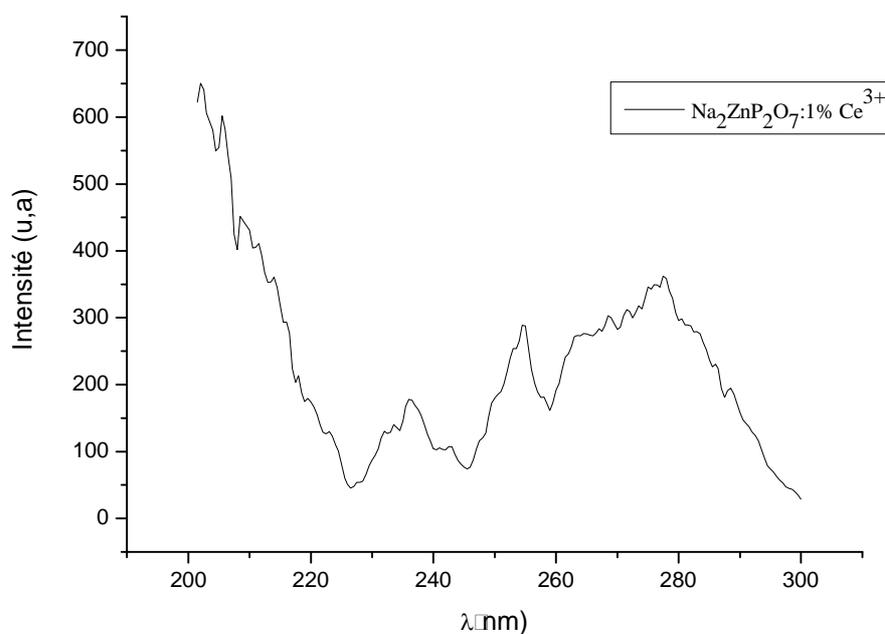


Figure III-7-a : Spectre d'excitation du cristal NZPO : 1% Ce³⁺, à température ambiante
($\lambda_{em.} = 320$ nm)

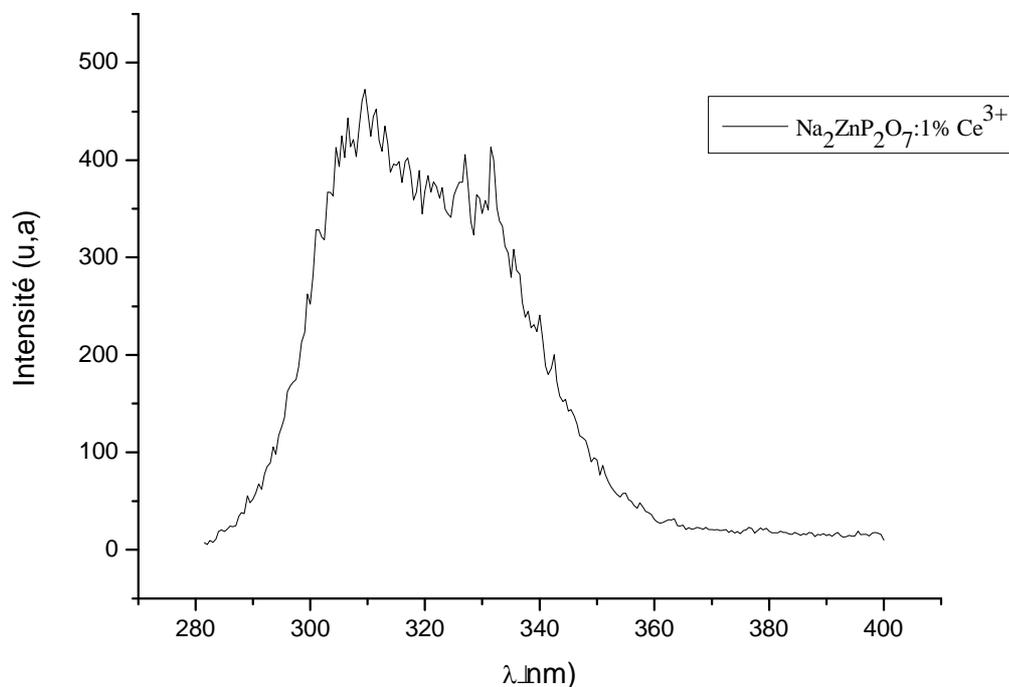


Figure III-7-b : Spectre d'émission du cristal NZPO : 1% Ce³⁺, à température ambiante ($\lambda_{\text{exc.}} = 280 \text{ nm}$)

Dopage par le Praséodyme

L'ion Pr³⁺, avec deux électrons optiquement actifs, possède un diagramme en énergie avec une structure fine plus compliquée puisqu'il comprend 13 multiplets correspondant à 3 triplets (³H_{4,5,6}, ³F_{2,3,4}, ³P_{0,1,2}) et 4 singulets (¹G₄, ¹D₂, ¹I₆, ¹S₀) (figure III-8).

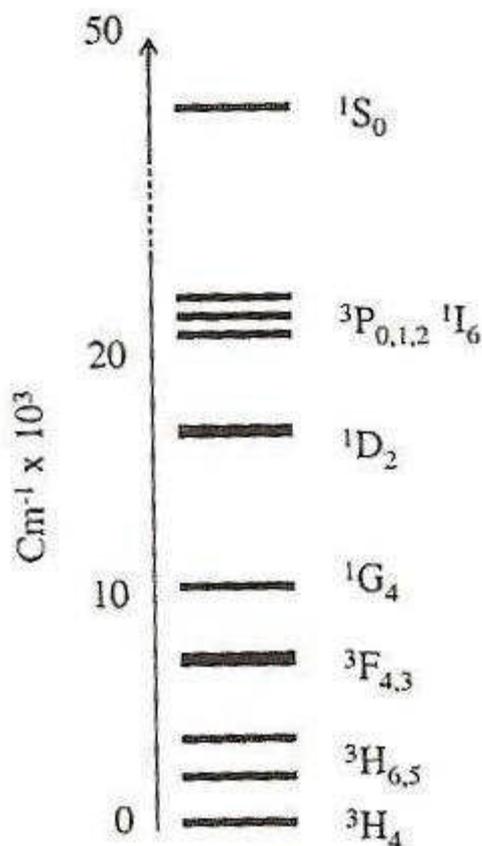


Figure III-8 : Niveau d'énergie de l'ion praséodyme trivalent.

L'émission à partir des niveaux ${}^3\text{P}_0$ est, en règle générale, celle qui domine dans les spectres, de sorte que l'ion Pr^{3+} est connu pour émettre une lumière relativement intense dans la région du bleu-vert (${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$), puis d'intensité moindre dans les domaines vert (${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$) et rouge (${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$). L'émission depuis le niveau ${}^1\text{D}_2$ vient souvent renforcer ce spectre dans le domaine du rouge (transition ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$), mais sa contribution demeure en général marginale.

Spectres d'excitations & d'émissions du cristal NZPO : Ce³⁺ & Pr³⁺

Les spectres d'excitations et d'émissions sont représentés par les figure III-9-a,b & III-10-a,b caractérisent l'excitation et l'émission du NZPO dopés par Ce³⁺ et Pr³⁺.

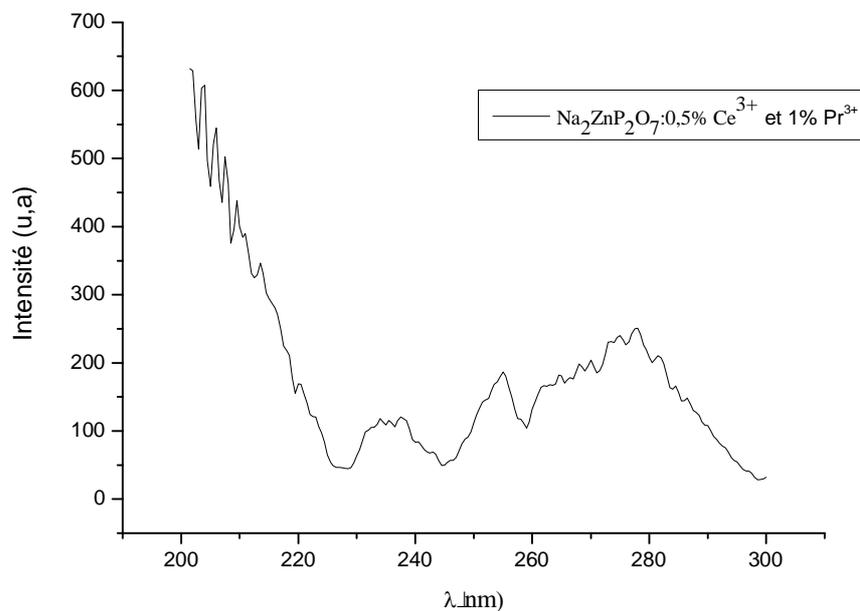


Figure III-9-a : Spectre d'excitation du cristal NZPO : 0.5% Ce³⁺ et 1% Pr³⁺ à température ambiante ($\lambda_{em.} = 320$ nm)

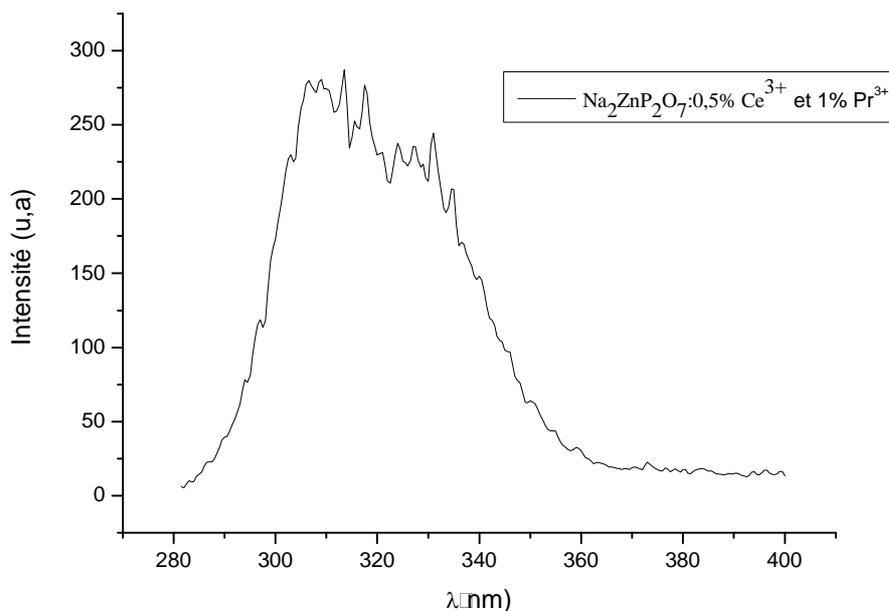


Figure III-9-b : Spectre d'émission du cristal NZPO : 0.5 % Ce³⁺ et 1% Pr³⁺ à température ambiante ($\lambda_{exc.} = 280$ nm)

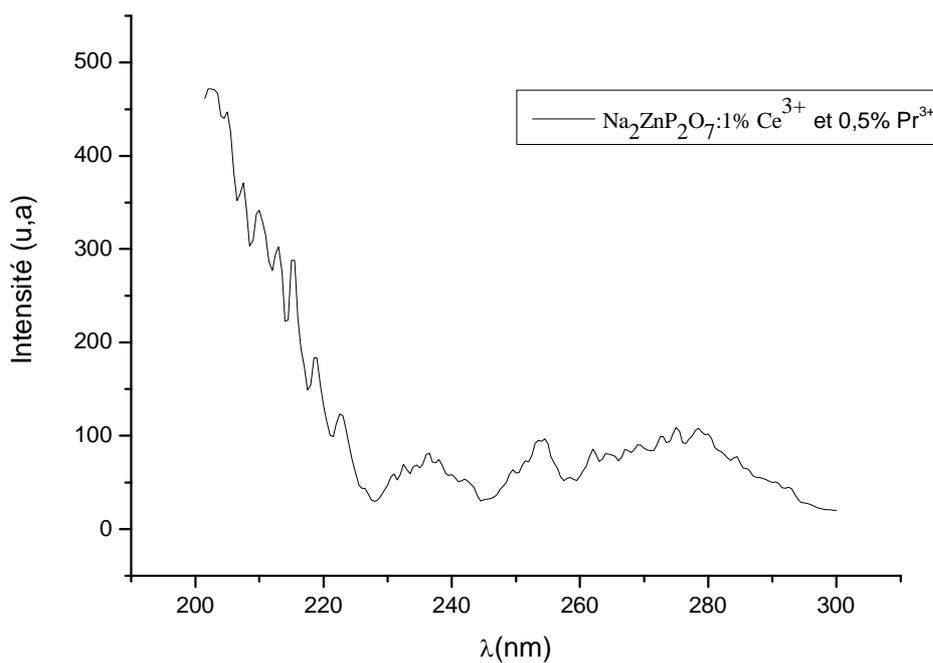


Figure III-10-a : Spectre d'excitation du cristal NZPO: 1% Ce³⁺ et 0.5% Pr³⁺ à température ambiante ($\lambda_{em.} = 320$ nm)

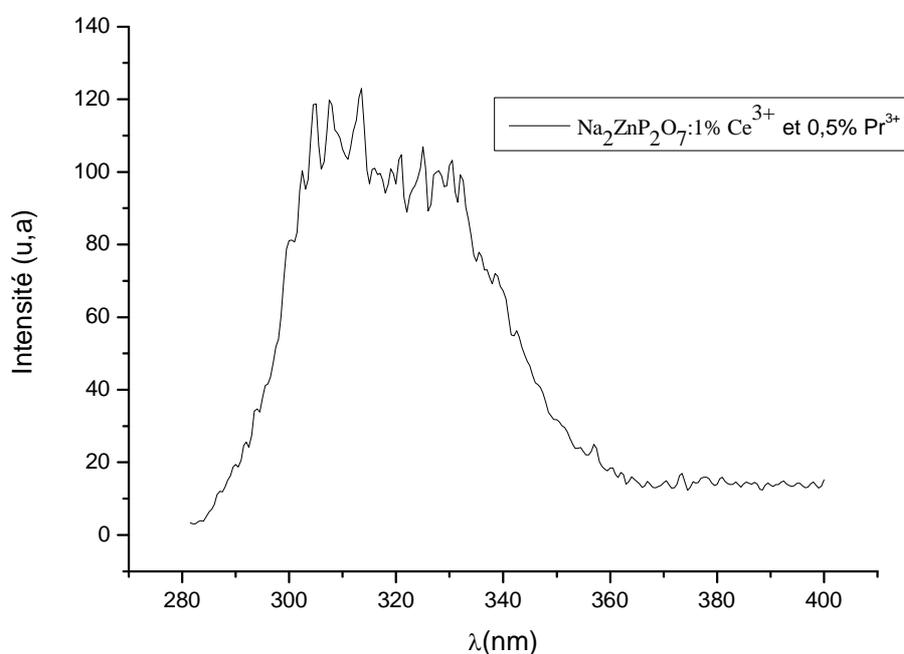


Figure III-10-b : Spectre d'émission du cristal NZPO: 1% Ce³⁺ et 0.5% Pr³⁺ à température ambiante ($\lambda_{exc.} = 280$ nm)

L'excitation de NZPO: Ce³⁺ et Pr³⁺ ($\lambda_{exc.} = 280$ nm) donne une émission à $\lambda = 320$ nm, et présente une seule bande que l'on peut attribuer aux transitions: bleu-vert (${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$),

On identifie les sites des ions Ce³⁺ et Pr³⁺ dans le composé, en se basant sur leurs rayons ioniques. La comparaison des rayons ioniques montrent que: $r_{Zn^{2+}} < r_{Na^+} < r_{Pr^{3+}} < r_{Ce^{3+}}$, les ions Ce³⁺ et Pr³⁺ préfèrent donc occuper le site de l'ion sodium Na⁺. La bande de transfert de charge (BTC) se situe vers 200-215 nm [9].

Le spectre d'émission donne une bande intense à 320 nm, attribuée à la transition : ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ [10]. Il ya des transitions sont de faible intensité.

On observe la BTC dans l'ultraviolet vers 200 -215 nm qui correspond au transfert d'un électron des orbitales 2p pleines de l'oxygène à une orbitale 4f de l'ion terre rare Ce³⁺ et Pr³⁺. Elle résulte des coordinences élevées de Ce³⁺ et Pr³⁺ et la coordinence des ions Ln³⁺ (8 à 12).

III.6.4 Influence de concentrations

On observe qu'il ya une influence de concentration l'un de l'autre sur la figure III-11. C'est à dire que le spectre d'émission du NZPO dopé de 0.5% Ce³⁺ et de 1% Pr³⁺ est plus grand que NZPO dopé de 1% Ce³⁺ et de 0.5% Pr³⁺.

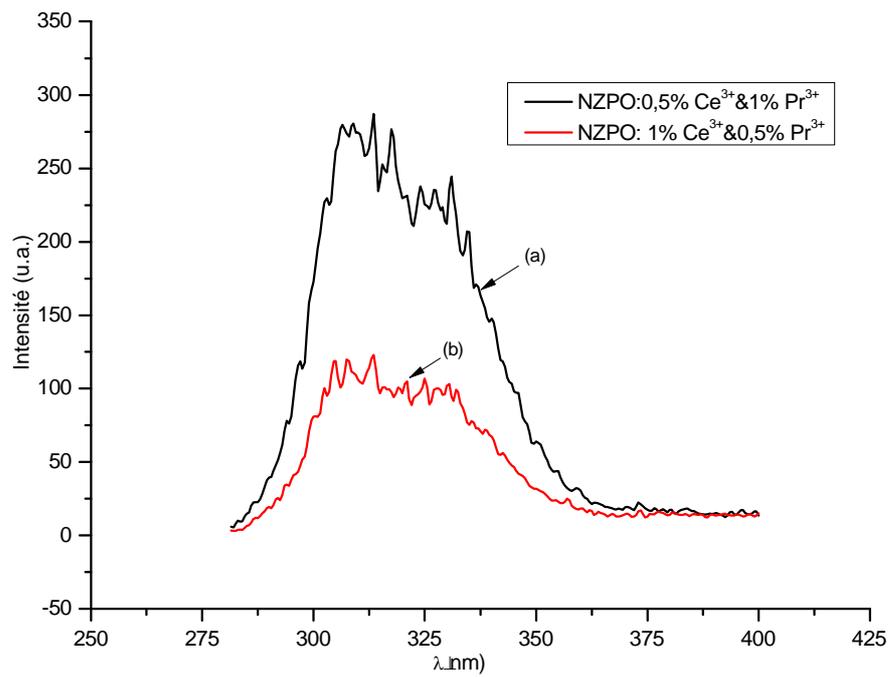


Figure III- 11 : Spectres d'émission du cristal à température ambiante ($\lambda_{exc.} = 280 \text{ nm}$)

(a) NZPO : 0.5% Ce^{3+} et 1% Pr^{3+} ,

(b) NZPO : 1 % Ce^{3+} et 0.5% Pr^{3+} .

III.7. Conclusion

Pour étudier les effets du dopage par Ce^{3+} et Pr^{3+} sur la matrice $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, nous avons utilisé les techniques suivantes : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la spectroscopie Infrarouge (IR), la spectroscopie Raman et la spectroscopie luminescence.

L'étude de diffraction des rayons X montre que ces cristaux sont iso-structuraux cristallisent dans le système quadratique groupe d'espace $P4_2/mnm$.

L'analyse des spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman de ces composés a permis l'identification des différents phosphates suivant la nature de l'anion présent dans la matrice. Et que le dénombrement et l'attribution de leurs modes de vibrations ont été effectués.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) nous a permis de déterminer les températures caractéristiques pour chaque composées.

Enfin, La spectroscopie luminescence nous a montrer que l'excitation de NZPO dopés Ce^{3+} et Pr^{3+} vers $\lambda_{\text{exc.}} = 280$ nm donne une émission à $\lambda = 320$ nm et présente une seule bande que l'on peut attribuer aux transitions: (${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$), et que les ions Ce^{3+} et Pr^{3+} préfèrent occuper le site sodium Na^+ et la bande de transfert de charge (BTC) se situe vers 200-215 nm, et elle est observée dans l'ultraviolet qui correspond au transfert d'un électron des orbitales 2p pleines de l'oxygène à une orbitale 4f de l'ion terre rare Ce^{3+} et Pr^{3+} . Et qu'il ya une influence de concentration l'un de l'autre. C'est à dire que le spectre d'émission du NZPO dopé de 0.5% Ce^{3+} et de 1% Pr^{3+} est plus grand que NZPO dopé de 1% Ce^{3+} et de 0.5% Pr^{3+} .

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] G.G. Boiko, N.S. Andreev and A.V. Parkachev, *J. Non-Crystalline Solid* 238 (1998) 175-185.
- [2] M. Abid, M. Et-tabirou, M. Taibi, *Materials Scien. And Engineer.* B97 (2003) 20-24.
- [3] V.P. Mahadevan Pillai, B. R. Thomas, V.U. Nayer, Kwang-hwa Lii, *Spectrochimica Acta Part A* 55 (1999) 1809-1817.
- [4] V. Vincent, C. Breandon, G. Nihol and J.-R. Gavarri, *Eur. J. Solid State Inorg.* 34 (6) (1997) 571-587.
- [5] N. Khay, A. Ennaciri and M. Harcharos, *Vibration. Spectrosc.* 27 (2001) 119-126.
- [6] M. Férid and K. Harchani-Naifer, *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 2209-2217.
- [7] L. Gacem. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (2010), 39-40.
- [8] M. Férid and K. Harchani-Naifer, *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 2209-2217.
- [9] M. Laroche. Thèse de doctorat, Université de Caen, (2001), 20-42.
- [10] L.Sarakha, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, (2011), 43-46.

CONCLUSION GENERALE

De nombreuses propriétés des matériaux sont liées à la nature de la cohésion de la structure cristalline et donc à l'énergie de cohésion du matériau. D'autres sont déterminées par l'agitation thermique ou par la nature des défauts contenus dans le matériau.

Ce travail rend compte de l'importance de diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$ que ce soit sur le plan élaboration, caractérisation ou bien application.

La première partie de ce travail est portée sur l'élaboration, caractérisation, et l'étude structurale de diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$ ont été menées dans le but de connaître ses descriptions structurales qui vont servir pour le développement des matériaux adéquats pour des applications dans le domaine industriel.

On a étudié en deuxième partie du travail expérimental le dopage de la matrice diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$ par des ions Cérium (Ce^{3+}) et Praséodyme (Pr^{3+}). Pour atteindre ce but on a adopté toujours la même méthode de préparation, il s'agit d'ajouter le dopant à la matrice et de les faire réagir ensemble dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées dans le cas de la préparation de diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$ pur.

L'élaboration du diphosphates de zinc et de sodium $Na_2ZnP_2O_7$ a été maîtrisée. Cette élaboration de ce diphosphates sous atmosphère au cours du palier de recuit nous a donné une bonne cristallinité vers $750^\circ C$. La caractérisation cristallographique de ce matériau a été faite par diffraction de rayons X en analysant les balayages θ - 2θ .

Le diphosphate cristallin $Na_2ZnP_2O_7$ pur cristallise dans le système quadratique groupe d'espace $P4_2/mnm$ pour la structure petite maille avec les paramètres de maille ($a=b= 7.685\text{\AA}$, $c= 10.265\text{\AA}$ et $V= 606.24 \text{\AA}^3$). Et groupe d'espace $P4_2/n$ pour la structure grande maille avec les paramètres de maille ($a=b= 21.771\text{\AA}$, $c= 10.285\text{\AA}$ et $V= 4874.8 \text{\AA}^3$).

On a étudié les effets du dopage par Ce^{3+} et Pr^{3+} sur la matrice $Na_2ZnP_2O_7$, pour cela nous avons utilisé les techniques suivantes : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la spectroscopie Infrarouge (IR), la spectroscopie Raman et la spectroscopie luminescence.

L'étude de diffraction des rayons X montre que ces cristaux sont iso-structuraux cristallisent dans le système quadratique.

L'analyse des spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman de ces composés a permis l'identification des différentes phosphates suivant la nature de l'anion présent dans la matrice. Et que le dénombrement et l'attribution de leurs modes de vibrations ont été effectués.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) nous a permis de déterminer les températures caractéristiques pour chaque composées.

La spectroscopie luminescence nous a montré que l'excitation de *NZPO* dopés Ce^{3+} et Pr^{3+} vers $\lambda_{exc.} = 280$ nm donne une émission à $\lambda = 320$ nm et présente une seule bande que l'on peut attribuer à la transition : (${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$), et que les ions Ce^{3+} et Pr^{3+} préfèrent occuper le site sodium Na^+ et la bande de transfert de charge (BTC) se situe vers 200-215 nm, et elle est observée dans l'ultraviolet qui correspond au transfert d'un électron des orbitales 2p pleines de l'oxygène à une orbitale 4f de l'ion terre rare Ce^{3+} et Pr^{3+} . Et qu'il y a une influence de concentration l'un de l'autre. C'est à dire que le spectre d'émission du *NZPO* dopé de 0.5% Ce^{3+} & de 1% Pr^{3+} est plus grand que *NZPO* dopé de 1% Ce^{3+} & de 0.5% Pr^{3+} .

En perspective, on envisage d'étudier les propriétés physicochimiques de ces composés en fixant la concentration de Pr^{3+} et en variant les concentrations de Ce^{3+} au début et vice on fixe la concentration de Ce^{3+} et on prend plusieurs concentrations de Pr^{3+} , en gardant toujours la même phase de *NZPO*. Ces perspectives, nous semblent intéressantes.

ملخص:

الهدف من هذا البحث هو دراسة ثنائي فوسفات الزنك والصدوديوم $Na_2ZnP_2O_7$ بالإضافة إلى دراسة الخصائص وخصائص البنية البلورية لهذه المادة بواسطة التقنيات التالية: الأشعة السينية، ومسعر المسح التبايني، وطيف الامتصاص، والأشعة تحت الحمراء، والضيائية، وباستعمال عدة برمجيات وذلك بغرض وصف البنية البلورية؛ كما تم دراسة احتمال تطعيم ثنائي فوسفات الزنك والصدوديوم بأيونات العناصر النادرة منها السيريوم (Ce^{3+}) والبرازيوديم (Pr^{3+})؛ وكذلك دراسة الخصائص الضوئية وتحديد المواقع المشغولة من طرف الأيون المطعم، وذلك من أجل العديد من التطبيقات البصرية منها: المضخمات الضوئية، والليزر، ودراسة الضوء الناتج عن إثارة المادة، والوميض.

الكلمات المفاتيح:

ثنائي الفوسفات، التطعيم، الأشعة السينية، مسعر المسح التبايني، الأشعة تحت الحمراء، التلألؤ، العناصر الترابية النادرة (Ce^{3+} , Pr^{3+}).

Résumé :

L'enjeu de cette recherche est l'étude de procédé d'élaboration du diphosphate de zinc et de sodium $Na_2ZnP_2O_7$ ainsi que la synthèse et à la caractérisation structurale de ce matériau par diffraction des rayons X, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la spectroscopie Infrarouge (IR), la spectroscopie Raman et la photoluminescence. En utilisant des logiciels pour la description structurale, et à la possibilité de le dopé par des ions de terres rares : Cérium (Ce^{3+}) et Praséodyme (Pr^{3+}), en vue de nombreuses applications optiques: amplificateur, laser, luminophore et scintillateurs.

Mots clés:

Diphosphates, Dopage, DRX, DSC, IR, Luminescence, Terre rare (Ce^{3+} , Pr^{3+}).

Abstract:

The stake of this research is studying the process of elaboration diphosphate zinc and sodium $Na_2ZnP_2O_7$ as well as the synthesis and structural characterization of this material by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC), the Infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy and photoluminescence. Using software for structural description, and the possibility of the doped with rare-earth ions: Cerium (Ce^{3+}) and Praseodymium (Pr^{3+}), for many optical applications: amplifier, laser, luminophore and scintillators.

Key words:

Diphosphates, Doped, X-r diffraction, DSC, IR, Luminescence, Rare earth (Ce^{3+} , Pr^{3+}).